

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Remoción de flúor en agua con zeolitas naturales
mexicanas

Tesis

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias e
Ingeniería Ambientales

Presenta:

Ing. Javier Sampedro Duran

Asesor

Dr. Miguel Torres Rodríguez

Co-asesora

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

noviembre de 2018



Contenido

RESUMEN	1
1 CAPITULO I.....	3
1.1 Introducción	3
1.2 Antecedentes.....	4
1.2.1 Disponibilidad del flúor.....	6
1.2.2 El flúor y el medio ambiente.....	7
1.2.3 Exposición y efectos del flúor en la salud humana.....	8
1.2.4 Problemática del flúor en México	9
1.2.5 Zeolitas.....	11
1.2.6 Zeolitas en México.....	12
1.3 Revisión del estado del arte	12
1.3.1 Remoción de flúor	12
1.3.2 Ósmosis inversa	12
1.3.3 Método electroquímico.....	13
1.3.4 Destilación	13
1.3.5 Adsorción con alúmina activada.....	14
1.3.6 Métodos de coagulación y precipitación.....	15
1.3.7 Adsorción con carbón animal.....	16
1.3.8 Zeolitas.....	17
1.4 Justificación	19
1.5 Hipótesis	19
2 CAPITULO II.....	20
2. Desarrollo Experimental	20
2.1 Obtención de las zeolitas naturales.....	20
2.1.1 Zeolitas de Oaxaca	20
2.1.2 Zeolitas de Guanajuato.....	23
2.2 Etapa de Pretratamiento.....	24
2.3 Caracterización fisicoquímica.....	24

2.4	Acondicionamiento de la Zeolita.....	25
2.4.1	Acondicionamiento con Sodio.....	25
2.4.2	Acondicionamiento con calcio.....	26
2.4.3	Acondicionamiento con Manganeseo.....	27
2.4.4	Acondicionamiento con Hierro.....	27
2.5	Remoción de flúor	28
2.5.1	Capacidad de adsorción.....	29
2.5.2	Evaluación en columna.....	29
2.6	Adsorción de flúor en agua natural de pozo	30
2.7	Disposición de residuos	31
3	CAPITULO III.....	32
3.	Resultados y discusiones	32
3.1	Caracterización de las zeolitas naturales.....	32
3.1.1	Zeolitas de Oaxaca	32
3.1.2	Zeolita de Guanajuato.	36
3.1.3	Discusión.....	39
3.2	Caracterización de las zeolitas acondicionadas.....	40
3.2.1	Zeolita ZCB	40
3.2.2	Zeolita ZCSF.....	43
3.2.3	Discusión.....	46
3.3	Proceso de remoción de flúor	47
3.3.1	Capacidad de Adsorción	47
3.3.2	Modelos de Adsorción.....	50
3.3.3	Sistema de Remoción en Columna	52
3.3.4	Discusión.....	72
3.4	Proceso de remoción de agua natural contaminada con flúor	74
3.5	Sugerencia de Disposición de Residuos Generados	79
4	Conclusiones.....	81
5	Referencias	83
6	ANEXO.....	89

Tablas

Tabla 1. Municipios y parajes de las muestras colectadas	22
Tabla 2. Diámetro de partícula y cantidad en gramos de las muestras	23
Tabla 3. Muestras de zeolitas sujetas a acondicionamiento y caracterización.....	28
Tabla 4. Composición elemental por análisis SEM/EDS de las zeolitas.....	33
Tabla 5. Composición elemental de las zeolitas acondicionadas con: sodio, calcio, hierro y manganeso.	40
Tabla 6. Resultados del análisis SEM/EDS de las zeolitas acondicionadas.....	43
Tabla 7. Constantes de la isoterma de Langmuir por adsorción de Flúor.....	50
Tabla 8. Constantes de la isoterma de Freundlich por adsorción de Flúor.....	51
Tabla 9. Porcentajes de remoción en función del pH.....	54
Tabla 10. Remoción de flúor por zeolitas naturales.....	56
Tabla 11. Porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con calcio.	56
Tabla 12. Porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con calcio en concentraciones altas	57
Tabla 13. Porcentaje de remoción de la zeolita de San Francisco con calcio.....	58
Tabla 14. Incremento en la capacidad de remoción entre las diferentes zeolitas.....	59
Tabla 15. Porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con manganeso.....	59
Tabla 16. Porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con manganeso en concentraciones altas..	60
Tabla 17. Porcentaje de remoción para la zeolita de San Francisco con manganeso	61
Tabla 18. Incremento en la capacidad de remoción entre las diferentes zeolitas.....	62
Tabla 19. Porcentaje de remoción en ciclos consecutivos.	63
Tabla 20. Porcentaje de remoción para la zeolita acondicionada con hierro	64
Tabla 21. Porcentaje de remoción en la columna de flujo ascendente con diferentes zeolitas.....	68
Tabla 22. Punto de saturación en el sistema de flujo ascendente.....	69
Tabla 23. Composición elemental de la zeolita posterior al proceso de adsorción.	71
Tabla 24. Porcentaje de remoción de los materiales en los dos tipos de sistema.....	72
Tabla 25. Remoción de flúor en agua natural	75
Tabla 26. Porcentajes de remoción en función del pH del agua natural.	78

Figuras

Figura 1. Mapa de los Estados de la República Mexicana que reportan casos de agua contaminada por fluoruros.	10
Figura 2. Imagen Satelital y Coordenadas Geográficas de los puntos de recolección: a) El Crucero; b) Las Crucecitas; c) La Peña del Tambor.....	20
Figura 3. Zonas de recolección de las zeolitas, parajes: a) "El Crucero"; b) "Peña del Tambor"; c) "Las Crucecitas"	21
Figura 4. Proceso de trituración y tamizado de la zeolita.	22
Figura 5. Mina de San Francisco en Guanajuato: a) Imagen satelital y coordenadas geográficas; b) Fotografía de mina de San Francisco; c) Saco con zeolita natural procedente de la mina.	23
Figura 6. Proceso de acondicionamiento de la zeolita con sodio por intercambio iónico.....	26
Figura 7. Acondicionamiento con hierro por Impregnación por precipitación.	28
Figura 8. Imágenes y localización geográfica de los pozos de agua subterránea ubicada en la localidad de Hidalgo: (1) Rio Blanco; (2) El Hornito.....	30
Figura 9. Micrografías SEM de las zeolitas naturales: a) ZNA; b) ZNV; c) ZNC; d) ZNP; e) ZNB.....	32
Figura 10. Contenido porcentaje en peso de sodio, hierro y calcio en las zeolitas.....	33
Figura 11. Difractogramas de XRD de las zeolitas naturales de Oaxaca.....	34
Figura 12. Identificación por XRD de la muestra ZNB.....	35
Figura 13. Espectro Raman: a) Muestra ZNB; b) Espectro de referencia para la Clinoptilolita.....	35
Figura 14. Espectros de FTIR de las zeolitas naturales.	36
Figura 15. Micrografías de SEM/EDS de las ZNSF: a) Composición elemental de la zeolita; b) Micrografía de la zeolita.	37
Figura 16. Difractograma de XRD de la ZNSF y Patrones de Difracción de la Clinoptilolita y Heulandita.....	38
Figura 17. Espectro FTIR de la Zeolita Natural de la mina San Francisco.	39
Figura 18. Variación de la composición elemental de acuerdo al tipo de acondicionamiento.....	41
Figura 19. Difractogramas de XRD de la ZCB modificadas con calcio, manganeso y hierro.	41
Figura 20. Espectros de FTIR de la zeolita natural y acondicionada con iones calcio, manganeso y hierro. ...	42
Figura 21. Variación de la composición de acuerdo al tipo de acondicionamiento.....	43
Figura 22. XRD de la muestra ZCSF: natural y acondicionada con: calcio, manganeso o hierro.....	45
Figura 23. Espectros de FTIR de la muestra ZCSF natural y acondicionada con Calcio, Manganeso y Hierro.	46
Figura 24. Agitador orbital incubadora: temperatura 22.4 °C; velocidad de agitación 120 rpm; tiempo de 72 h.	47
Figura 25. Isotermas de Adsorción: a) Zeolitas Naturales; b) Zeolitas con Calcio; c) Zeolitas con Manganeso; d) Zeolitas con Hierro.	48
Figura 26. Isoterma de adsorción de zeolita ZCB_Fe	49
Figura 27. a) Ecuación de Langmuir; b) Ecuación de Freundlich.	50
Figura 28. Isotermas de Langmuir: a) Zeolitas con Calcio; b) Zeolitas con Manganeso; c) Zeolitas con Hierro.	50
Figura 29. Isotermas de Freundlich: a) Zeolitas con Calcio; b) Zeolitas con Manganeso; c) Zeolitas con Hierro.	51

Figura 30. Variación del pH en el agua desionizada al contacto con las zeolitas	53
Figura 31. Remoción de flúor en función del pH del agua.	54
Figura 32. Imágenes del Sistema columna de flujo descendente, a) Columna con lecho de zeolita con Hierro, b) Columna con lecho de zeolita con Calcio o Manganeseo.	55
Figura 33. Punto de saturación para la ZCB_Mn	63
Figura 34. Incremento en el porcentaje de remoción para las zeolitas: a) En concentraciones bajas de 1.5 mg·L ⁻¹ ; b) En concentraciones altas de 10 mg·L ⁻¹	65
Figura 35. Fenómeno de canalización en la columna de flujo descendente.....	66
Figura 36. Saturación de la zeolita ZCB_Mn durante el proceso de adsorción en el sistema ascendente.	67
Figura 37. Configuración del sistema de columna de flujo ascendente.....	67
Figura 38. Porcentaje de remoción en columna ascendente.....	68
Figura 39. Disminución del porcentaje de remoción por ciclo.....	70
Figura 40. Espectro Raman de la sal de flúor (negro) y espectros de las zeolitas acondicionadas con Hierro (rosa) y Manganeseo (azul).	72
Figura 41. Espectro Raman de la zeolita acondicionada con manganeso (azul) y la presencia del pico de referencia del flúor (negro).	72
Figura 42. Pozos de agua natural subterránea, comunidad de Hidalgo Jaltepec: A) "Rio Blanco"; B) "El Hornito"	74
Figura 43. Remoción de flúor en agua natural con zeolitas acondicionadas	75
Figura 44. Límite de remoción de flúor para las zeolitas con Hierro.....	77
Figura 45. Remoción de flúor en función del pH del agua natural.....	78
Figura 46. Lámpara fabricada con vidrio opalescente.....	80

RESUMEN

El ser humano está expuesto a la ingesta de fluoruros a través del agua proveniente de pozos y manantiales, el consumo crónico de agua con concentraciones mayores a $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoruros desencadena problemas a la salud del consumidor como fluorosis dental u ósea. El flúor es un elemento que pertenece a la familia de los halógenos, el cual se encuentra presente en el agua por procesos naturales tales como: la disolución de minerales de rocas volcánicas y las emisiones de volcanes, las cuales liberan compuestos a base de fluoruros; asimismo, actividades antropogénicas como la fabricación de acero, procesos de galvanoplastia, producción de aluminio, manufactura de fertilizantes fosfatados, contribuyen al aumento de la concentración de fluoruros en cuerpos de agua. Una alternativa para la remoción de flúor en el agua es el proceso de adsorción con materiales que resulten eficientes y de bajo costo en su implementación, por esta razón, en el presente estudio se utilizó una zeolita natural mexicana, la cual fue acondicionada con tres compuestos químicos diferentes (sales de calcio, manganeso o hierro) para aumentar su capacidad de adsorción.

Cómo parte del desarrollo experimental de esta tesis, en un primer momento se trabajó con agua sintética la cual se añadieron concentraciones de flúor de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Posteriormente se realizaron experimentos con agua natural proveniente de un pozo de agua subterránea en el Municipio de Magdalena Jaltepec Nochixtlan, en el estado de Oaxaca. Las zeolitas utilizadas fueron obtenidas del estado de Oaxaca y en el estado de Guanajuato, la zeolita proveniente de Oaxaca, fue recolectada directamente del yacimiento, mientras que la zeolita de Guanajuato fue adquirida de forma comercial.

Las zeolitas fueron sujetas a caracterización por varias técnicas cómo: Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS), Espectroscopia Raman. Los acondicionamientos a las zeolitas fueron realizados con soluciones de calcio, hierro o manganeso y se probaron dos métodos para el acondicionamiento: el

intercambio iónico y el método de impregnación. Según los resultados, el método de impregnación es el que resultó ser más eficiente que el de intercambio iónico, pero con menor facilidad en su implementación. La remoción del flúor se probó en dos sistemas de columna; uno de flujo ascendente y otro de flujo descendente, con un lecho del material zeolítico acondicionado y agua contaminada con iones fluoruro.

Los resultados de remoción mostraron que solo una de las zeolitas naturales utilizada tiene la capacidad para la remoción de flúor de forma natural, es decir, sin recibir acondicionamiento alguno, no obstante, todos los acondicionamientos realizados a las zeolitas, confieren o aumentan la capacidad de remoción y son viables en cualquiera de los dos sistemas de columna. La remoción del flúor obtenida con la zeolita en su estado natural fue de 0.024 mg F⁻/g Zeolita, capacidad de adsorción que se incrementó después del proceso de acondicionamiento, obteniendo una disminución en la concentración de flúor en el agua de 28%, 45% y 95% con los distintos acondicionamientos. Los resultados obtenidos con las isothermas de adsorción mostraron que la mayor capacidad remoción se obtuvo cuando las zeolitas fueron acondicionadas con hierro obteniendo una capacidad adsorción de 3.03 mg·g⁻¹.

El sistema en columna de flujo descendente resultó ser el más eficaz para la eliminación del flúor presente en el agua, del mismo modo, la remoción del contaminante con el material adsorbente fue más significativa en el agua sintética que en el agua natural. El acondicionamiento de la zeolita clinoptilolita con las tres sales estudiadas aumenta la capacidad de adsorción del material y la proveen de características idóneas para ser usada como un material adsorbente en la eliminación de flúor presente en el agua de consumo humano.

Cabe mencionar que durante el desarrollo de la tesis se realizó una estancia en el Centro de Investigación Aplicada en Medio Ambiente y Salud (CIAAS) dentro de Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) en el estado de San Luis Potosí, en donde se pudieron realizar análisis con diferentes equipos para la caracterización de los adsorbentes (XRD, RAMAN) que permitieron complementar los resultados.

CAPITULO I

1.1 Introducción

La presencia de concentraciones elevadas de flúor en el agua de consumo humano proveniente de aguas subterráneas, desencadena daños a la salud como fluorosis dental y ósea para quienes consumen estas aguas y genera una problemática para el tratamiento del agua, por este motivo, es de suma relevancia el desarrollo de nuevos métodos para la remoción de este contaminante que sean económicos, fáciles de implementar y operar. Existen diversos métodos para la remoción eficiente de fluoruros del agua que actualmente representan una alternativa costosa o que requieren procedimientos de operación muy sofisticados como es el caso de la ósmosis inversa, sin embargo, también se cuentan con alternativas de bajo costo como son los procesos de coagulación-floculación y los procesos de adsorción con distintos materiales. En los procesos de adsorción, destacan aquellos en los cuales se emplean materiales de fácil acceso entre los que destacan las zeolitas, de las cuales hay una gran variedad de minas o yacimientos en diferentes estados de la República Mexicana (Vázquez y Montoya, 2004; Dhar y Bhatnagar, 2009).

El uso de las zeolitas naturales, más frecuentemente en las áreas de la agricultura, aprovechan su alta disponibilidad, su bajo costo y las características únicas de este material, para la mejora de tierras de cultivo, potenciar fertilizantes químicos y abonos orgánicos o en la elaboración de sustratos zeopónicos para el desarrollo de plantas y cultivos. Sin embargo, el uso de la zeolita natural en la industria procede de su alto potencial como intercambiador iónico, adsorbente y tamiz moleculares. Una aplicación más conocida es la eliminación de metales pesados y otros cationes en agua potable contaminada o en aguas residuales (Bosch y Schifter, 1997; Urbina-Sánchez, *et al.*, 2006; INIFAP, 2013).

Por lo anterior, el objetivo principal de este trabajo fue evaluar la viabilidad del uso de las zeolitas naturales para la eliminación de fluoruros presentes en aguas subterráneas, que es destinada al consumo humano, así como, valorar el acondicionamiento de las zeolitas con soluciones de calcio,

manganeso o hierro y su eficiencia como material adsorbente en dos sistemas de columna de lecho fijo, uno de flujo ascendente y otro de flujo descendente, proponer el tratamiento de acondicionamiento más adecuado a la zeolita en base a la eficacia, así como, designar los parámetros de operación, determinar la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales y acondicionadas a través de isothermas de adsorción y proponer una alternativa para la disposición del residuo generado.

1.2 Antecedentes

El agua subterránea es la mayor fuente de abastecimiento de agua potable en zonas áridas y semiáridas, su disponibilidad puede ser amenazada no sólo por la introducción de contaminantes a partir de actividades antropogénicas, sino también por procesos naturales (CONAGUA, 2017). El consumo de agua contaminada puede ocasionar efectos nocivos en la salud del consumidor, dependiendo del tipo y cantidad del contaminante. Las concentraciones elevadas de flúor (F^-) en el agua conllevan un problema de salud para quienes consumen de forma cotidiana agua con dicho elemento, el estudio de los efectos dentales, óseos, renales, endocrinos, neurológicos, cancerígenos en seres humanos por un consumo crónico de agua con elevadas concentraciones en fluoruros ha generado que actualmente la Organización Mundial de la Salud (OMS) incluya al flúor entre las diez sustancias químicas que constituyen una preocupación para la salud pública en el mundo (OMS, 2004; Ozsvath, 2009). De forma natural el flúor se encuentra en el agua subterránea por disolución debido a procesos geoquímicos, pero también en zonas donde existe alta actividad industrial puede presentarse contaminación por descargas de aguas residuales provenientes especialmente de la industria de galvanoplastia, vidrio, acero, aluminio, y la producción y uso de fertilizantes fosfatados (OMS, 2002).

En algunos estados de la República Mexicana como Chihuahua, Durango, Aguascalientes, San Luis Potosí, Jalisco y Oaxaca se puede encontrar a niños y personas adultas que presentan manchas de color amarillo en los dientes, esto debido a que el flúor reacciona con el esmalte de los dientes. Si durante la dentición existe un exceso de flúor, el mecanismo normal de la mineralización se perturba, lo que se denomina como fluorosis dental, la cual tiene como característica la formación

de manchas en los dientes en los caso leves y hasta la destrucción de los dientes permanentes en casos más graves.

La acumulación de flúor en huesos y tejidos produce una calcificación gradual, los primeros síntomas de envenenamiento por flúor en los huesos son muy similares a la artritis y la acumulación produce endurecimiento y fracturas de la estructura ósea. Otros problemas de salud incluyen los cálculos renales, daños en la función tiroidal y bajos niveles de inteligencia en los niños (Ozsvath, 2009). Sin embargo, no todos los efectos del flúor sobre la salud son adversos, hay evidencia que la ingestión moderada el flúor reduce la incidencia de caries dentales y promueve el desarrollo de huesos fuertes (Benito-Olivares y Nogueras-Bayona, 1994).

Aunque la relación entre la concentración de flúor en el agua y los daños a la salud varían, la mayoría de las investigaciones coinciden en que una ingesta crónica de fluoruros mayor a $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ es perjudicial para la salud humana. Las concentraciones de flúor y los efectos a la salud asociados a ellas se consideran cómo benéficos para concentraciones $\leq 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y adversos en concentraciones superiores; ($1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} - 4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) fluorosis dental, $>4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ fluorosis ósea y fluorosis ósea paralizante para concentraciones mayores a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Ozsvath, 2009).

La OMS establecen un límite máximo para la concentración del flúor en el agua destinada a consumo humano de $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, aunque dicho valor varía de acuerdo a las características de cada lugar (OMS, 2004). La Agencia de Protección Ambiental, por sus siglas en inglés (EPA) en Estados Unidos establece una concentración de flúor de $4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En México la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA-1994, establece un límite máximo de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el agua para uso y consumo humano, y de acuerdo con la NOM-013-SSA2-2006, el límite de fluoruro en agua para la prevención y control de enfermedades bucales es de $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Sin embargo, en algunas regiones de Delicias–Meoqui y Jiménez–Camargo en el estado de Chihuahua algunos pozos de agua presentaron concentraciones de fluoruros alcanzaron valores de hasta $8.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la región de Delicias-Meoqui y $7.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la región de Jiménez-Camargo (CONGUA, 1996). Un estudio realizado en Los Altos de Jalisco, México, reportaron que el 45% de sus muestras analizadas excedieron el límite establecido por la normatividad y las concentraciones

oscilaron entre $(0.1 - 17.7) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Hurtado-Jiménez y Gardea-Torresdey, 2005). Por otra parte, en algunas zonas conurbadas de la ciudad de San Luis Potosí la concentración de flúor en pozos de agua, presentaron un intervalo de $0.24 - 4.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Ortiz-Pérez, *et al.*, 2015). En el valle del Guadiana en el estado de Durango, las concentraciones de fluoruro son de $1.5 - 5.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ los cuales son superiores a los estándares establecidos (Alarcon-Herrera, *et al.*, 2001). Para la ciudad de Aguascalientes el estudio realizado a 126 pozos de suministro de agua realizado reportó que 73 de los pozos presentaron concentraciones arriba de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ el cual es el valor máximo permisible que establece la norma mexicana vigente (Trejo-Vázquez y Bonilla-Petriciolet, 2001).

Entre los métodos usados para la eliminación de flúor en el agua se clasificó a las tecnologías en dos grupos (Vázquez y Montoya, 2004):

- I. Métodos de remoción de alto costo, donde se incluyen los procesos de ósmosis inversa, intercambio iónico, métodos electroquímicos y destilación, los cuales presentan limitaciones en costos y procedimientos de operación sofisticados.
- II. Métodos de remoción de bajo costo, los cuales incluyen coagulación-precipitación, adsorción con alúmina activada, con carbón animal, o con materiales locales de fácil adquisición.

Los materiales locales de fácil adquisición que se han usado como adsorbentes para la remoción de flúor en agua son la hidroxiapatita sintética, fluorapatita, calcita, hidrotalcita y las zeolitas naturales.

1.2.1 Disponibilidad del flúor

El flúor es el elemento más electronegativo de todos los elementos, es el decimoséptimo elemento más abundante en la corteza terrestre, en el agua se presenta en forma de ion con carga negativa y nunca se encuentra de manera libre en la naturaleza, por su alta electronegatividad está predispuesto a combinarse con otros elementos, por lo que se encuentra en forma de compuestos de fluoruro. Algunos ejemplos de estos compuestos binarios o sales de fluoruro son: fluoruro de calcio o fluorita (CaF_2) el cual es relativamente insoluble en agua, fluoruro de sodio (NaF) sólido entre incoloro y blanco moderadamente soluble en agua, fluoruro de magnesio (MgF) típicamente el compuesto más común en el agua, fluoruro de hidrógeno (HF) el cual es un líquido o gas incoloro

picante muy soluble en agua formando ácido fluorhídrico. El procedimiento más común utilizado para cuantificar la concentración de aniones fluoruro libres es el electrodo selectivo de iones fluoruro (WHO, 2002; Ozsvath, 2009).

1.2.2 El flúor y el medio ambiente

Los fluoruros se producen de manera naturalmente en la corteza terrestre, se pueden encontrar en rocas, carbón, arcilla y el suelo, estos compuestos se liberan cuando las sustancias que los contienen se calientan, esto puede ocurrir en las centrales eléctricas de carbón; fundiciones de aluminio; plantas de fertilizantes de fosfato; trabajos de vidrio, ladrillo y azulejos; y fábricas de plásticos. Estas instalaciones también pueden liberar fluoruros unidos a partículas. Sin embargo, la mayor fuente natural de fluoruro de hidrógeno y otros fluoruros liberados al aire son procesos naturales como la disolución de minerales presentes en rocas volcánicas, las emisiones de volcanes y los aerosoles marinos, los fluoruros no pueden ser destruidos en el medio natural, pero pueden cambiar de forma, de tal manera que son transportados por el viento y las lluvias por lo que son depositados en cuerpos de agua, sedimentos o a partículas en el suelo. El gas de fluoruro de hidrógeno es absorbido las nubes y la niebla para formar ácido fluorhídrico acuoso, el cual caerá al suelo y cuerpos de agua principalmente por precipitación pluvial. Las actividades antropogénicas también pueden liberar compuestos de fluoruro a través de aguas residuales que pueden provenir de procesos industriales como la fabricación de acero, galvanoplastia, producción de aluminio, producción y uso de fertilizantes fosfatados o por emisiones a la atmosfera de clorofluorocarbonos (CFC) (Cronin, *et al.*, 2000; Walna, *et al.*, 2007; Vázquez-Alvarado, *et al.*, 2016).

Una vez depositados en la tierra, los fluoruros son fuertemente retenidos por el suelo, formando fuertes asociaciones con los componentes del suelo, estos pueden ser tomados y acumulados por plantas como la lechuga, papas, espinacas, etc. La cantidad de flúor absorbida por las plantas depende del tipo de planta, la naturaleza del suelo y la cantidad y forma de flúor en el suelo, se sabe que las plantas de té acumulan flúor en sus hojas. Los animales que comen plantas que contienen flúor pueden acumular flúor. Sin embargo, el flúor se acumula principalmente en los huesos o la cáscara en lugar de en la carne comestible (Saini, *et al.*, 2013; Yi, *et al.*, 2017).

En el agua, los fluoruros se asocian con diversos elementos presentes en el agua, principalmente con aluminio en agua dulce y calcio y magnesio en el agua de mar y se depositan en el sedimento donde están fuertemente unidos a las partículas de sedimentos. Los organismos acuáticos pueden absorber fluoruros directamente del agua o en menor medida a través de los alimentos. Los fluoruros tienden a acumularse en el exoesqueleto o en el tejido óseo de los animales acuáticos en el caparazón o en tejidos blandos (OMS, 2002; Noori, *et al.*, 2010; Agalakova y Gusev, 2011).

1.2.3 Exposición y efectos del flúor en la salud humana

El ser humano puede estar expuesto al consumo de fluoruros a través del aire o suelo contaminado o a través de la ingesta de agua con exceso de estos compuestos, pero también por el consumo de alimentos o uso de productos como los dentífricos o medicamentos (ASTDR, 2003). Sin embargo, personas que viven en zonas donde las concentraciones de fluoruros en el agua son muy elevadas, así como también, aquellas que trabajan o viven cerca de industrias relacionadas con sustancias que contienen compuestos de fluoruro pueden estar expuestas a niveles más altos de estos (Machoy, *et al.*, 1991; Sauerheber, 2013).

En la década de 1930 se reconocieron los efectos benéficos en el consumo de fluoruro por lo se ha intentado identificar una concentración óptima de fluoruro en el agua potable para obtener efectos benéficos a la salud para reducir la incidencia de caries dental; sin embargo, este nivel óptimo depende de la cantidad consumida de agua diariamente y cualquier otra fuente de fluoruro en la dieta (González, *et al.*, 2013).

Los efectos de toxicidad aguda por fluoruros a causa de sobredosis accidental o por la ingestión de fluoruro de sodio por pesticidas y productos dentales producen distintos síntomas o reacciones en los cuales podemos incluir vómito, hemoptisis, calambres en los brazos y las piernas, broncoespasmo, paro cardíaco, ventricular la fibrilación fija y las pupilas dilatadas, hipocalcemia, y en ocasiones, la muerte. La dosis que debe ingerir una persona para presentar síntomas clínicos de intoxicación aguda se ha calculado con una variación de 7 a 140 mg, este último valor equivale a 4 mg·kg⁻¹ de fluoruro de sodio. La dosis letal de fluoruro de sodio para un hombre adulto se estima de 5 a 10 gramos en 500 mg y para un niño de 70 a 140 mg·kg⁻¹ (Ryczel, 2006; Ozsvath, 2009).

Los efectos de toxicidad crónica dependen del tiempo de exposición y de la concentración de fluoruros a la que se fue expuesto, niveles de fluoruros generalmente de más de $1.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el agua son perjudiciales para la salud humana, ya que los compuestos de flúor transforman la hidroxiapatita en fluorapatita a nivel del esqueleto y los dientes; del 40% al 50% de los niños estudiados presentaron un moteado característico con estrías blancas transversales, y en algunas ocasiones el esmalte puede estar erosionado, dando un aspecto “agujereado”; para concentraciones mayores a $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ los casos de dientes moteados eran del 80% en los niños; en concentraciones de 4 a $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la cifra se eleva casi al 100 % en el caso de estudio. Una ingesta en exceso de fluoruro de $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el agua potable diariamente durante muchos años hace que la densidad ósea aumente lentamente, las articulaciones se endurezcan y se vuelvan dolorosas lo que es denominado fluorosis ósea (Ryczel, 2006). Mientras que la fluorosis dental es fácilmente reconocida, la afectación esquelética no es obvia hasta la etapa avanzada y los primeros casos pueden estar mal diagnosticado cómo artritis reumatoide u osteoartritis (Dhar y Bhatnagar, 2009).

1.2.4 Problemática del flúor en México

La problemática del flúor en México puede ser considerada crítica, puesto que no en todos los estados de México se han realizado estudios a las aguas subterráneas o pozos de donde es extraída el agua potable. Algunos estados donde sí se han determinado las concentraciones de flúor en el agua cómo se muestra en la [Figura 1](#), son el Estado de Chihuahua el cual cuenta con 61 acuíferos y en el año de 1996 se realizaron estudios a estas aguas subterráneas. Los acuíferos se dividieron en dos zonas, correspondiendo a Delicias-Meoqui la zona norte y Jiménez-Camargo la zona sur, cómo resultado se determinó que existen fallas entre las capas geológicas del subsuelo, lo que da cómo resultado que las concentraciones de fluoruros, en la zona norte, sea mayor de $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y en la zona sur alcanzan concentraciones de hasta $7.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAGUA, 1996). Otro caso es en el estado de Jalisco en donde la fuente principal de suministro de agua potable, en la mayoría de las poblaciones es agua subterránea, que en muchos casos es de origen hidrotermal. Las aguas termales se caracterizan por la presencia de elementos químicos potencialmente tóxicos.

Uno de estos elementos es el flúor. La concentración máxima de fluoruros reportados en la región de Los Altos de Jalisco fue de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concentración que está por encima de lo establecido en la normatividad mexicana, y sin lugar a duda las ciudades como Encarnación de Díaz, Lagos de Moreno, Mexxicacán, San Juan de los Lagos, Teocaltiche, Tepatitlán de Morelos y Valle de Guadalupe cuentan son más propensos a enfermedades por la exposición a fluoruros (Hurtado-Jiménez y Gardea-Torresdey, 2005). En el caso de la ciudad de Aguascalientes de los 126 pozos analizados en el 2001, de donde se extrae el suministro de agua para la ciudad, tres pozos rebasaban la concentración establecida por la norma hasta en un 200% y solo el 58% de los pozos presentan concentraciones $\leq 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ el cual es límite establecido por la norma y considerando las características de la población los autores del estudio (Trejo-Vázquez y Bonilla-Petriciolet, 2001) consideraron necesario reducir a $0.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ el contenido de fluoruros del agua para consumo humano en esta ciudad.



Figura 1. Mapa de los Estados de la República Mexicana que reportan casos de agua contaminada por fluoruros.

En el 2001 se determinó que casi el 84% de los pozos que suministran agua potable a los habitantes del valle del Guadiana en Durango exceden los límites máximos de concentración de fluoruro establecidos por normas mexicanas y regulaciones internacionales. Por lo que un mayor riesgo de daño dental está directamente relacionado con las personas que viven en áreas con mayores niveles de fluoruros en su agua potable (Alarcon-Herrera, *et al.*, 2001).

1.2.5 Zeolitas

En el año de 1756 en Estocolmo se publicó un artículo por el químico y mineralogo sueco Axel Fredrick Cronstedt, en su reporte menciona haber trabajado con un mineral con propiedades particulares proveniente de una mina de cobre. El autor reportó que cuando se sometía al mineral a un proceso de calentamiento, este desprendía agua de su interior, y aunque el fenómeno de deshidratación ocurría de forma violenta la estructura física del mineral no parecía presentar cambio físico notorio. Posterior al proceso de calentamiento y de deshidratación el mineral se enfriaba y era capaz de hidratarse nuevamente, este ciclo hidratación y deshidratación se podía repetir de manera continua. Este fenómeno tan peculiar observado por el mineralogo Cronstedt lo llevo a definir al mineral como “Zeolita”, palabra en griego que significa piedra que hierve (Munpton, 1973).

Con el paso de los años se han identificado varias especies de estos minerales, con el hallazgo de depósitos de zeolitas de origen sedimentario y el descubrimiento de distintas aplicaciones en la industria para estos materiales cómo tamices moleculares o catalizadores se incentivó el estudio de sus aplicaciones con base en sus propiedades. Las zeolitas son silicatos de aluminio cristalinos de elementos alcalinos o alcalinotérreos, tales como: sodio, potasio y calcio, y pertenecen al grupo de los tectosilicatos o silicatos tridimensionales los cuales se encuentran constituidos en forma de red tetraédrica estos materiales están representados por la siguiente composición química: $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$. Donde “x” y “y” son números enteros con (y/x) igual o mayor que 1, “n” es la valencia del catión M, y “z” es el número de moléculas de agua en cada célula unitaria. Las unidades estructurales primarias de zeolitas son los tetraedros de (SiO_4) y (AlO_4) estas unidades se encuentran entrelazadas en los vértices por átomos de oxígeno. La red tetraédrica adopta una estructura tal que se forman cavidades de tamaño suficiente que pueden albergar dentro de ellas especies iónicas (cationes) que compensan las cargas residuales negativas dentro de la red, las cuales son generadas por los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica y moléculas de agua (García Martínez y Pérez Pariente, 2002; Yang, 2003).

1.2.6 Zeolitas en México

En los años setenta fueron descubiertos los primeros yacimientos de zeolitas en el estado de Oaxaca. Posteriormente fueron encontrados grandes reservas de estos importantes minerales en Sonora, Puebla, San Luis Potosí y varios otros estados y su disponibilidad es amplia a bajos costos. A las especies minerales de la familia de zeolitas pertenecen los aluminosilicatos hidratados de Na, K y Ca (\pm Ba, \pm Sr y \pm Mg) con casi 40 especies minerales. Estas poseen la estructura tridimensional de armazón con cavidades voluminosas y comunicantes en las cuales se disponen grandes cationes, principalmente de Ca, Na, K, Sr, Ba y moléculas de agua. Las zeolitas con bajos contenidos de silicio tienen mayor capacidad de adsorción y en el proceso de eliminación del exceso de flúor se han usado las zeolitas naturales como la clinoptilolita para determinar la capacidad de adsorción de flúor en agua potable para consumo humano (Rios-García y Badilla-Cruz, 1978; García y Velásquez, 2004).

1.3 Revisión del estado del arte

1.3.1 Remoción de flúor

Existen distintos métodos para la remoción de flúor, estos se pueden clasificar según Vázquez y Montoya, (2004) en dos categorías: En la primera categoría se encuentran tecnologías como ósmosis inversa, métodos electroquímicos y destilación, las cuales son considerados métodos de alto costo que por su sofisticación no son candidatas viables para su aplicación a pozos mexicanos.

1.3.2 Ósmosis inversa

Es un método mediante el cual se hace uso de la presión para forzar al agua a pasar a través de una membrana muy fina, es la membrana la que impide el paso a partículas o minerales con diámetro mayor a la de los poros de la membrana. La utilización de las membranas se justifica por su carácter selectivo y por tener la función de restringir el flujo del soluto, mientras que el flujo del solvente tiene el paso libre. La ósmosis inversa hace uso de presiones muy elevadas, como es el caso en el proceso de desalinización del agua de mar.

Ndiaye , *et al.*, (2005) estudió la posibilidad de aplicar la separación por membrana de ósmosis inversa para reducir la carga de fluoruro. Su estudio indicó que el rechazo del ion fluoruro es típicamente superior al 98%, considerando que la membrana se regeneró completamente después

de cada serie de experimentos. Para efluentes industriales, el proceso desarrollado en este trabajo nos permite reducir el volumen tratado de $6 \text{ m}^3/\text{d}$ a $0.36 \text{ m}^3/\text{d}$ sin ningún tratamiento previo o agregando compuestos adicionales.

1.3.3 Método electroquímico

Esta tecnología es aplicada para remover fluoruro en las aguas de origen industrial más que en aguas destinadas al consumo humano. La aplicación de esta tecnología requiere una gran demanda de energía eléctrica en su operación, además de ser un método costoso, tiene limitaciones en la eficiencia de remoción.

Kabay, *et al.*, (2008) estudió la eliminación del fluoruro de la solución acuosa mediante electrodiálisis. El voltaje aplicado, la velocidad de flujo de alimentación, la concentración de fluoruro en la solución y el efecto de los otros aniones como sulfato, cloruro se investigaron como parámetros experimentales sobre la eliminación de fluoruro de la solución acuosa. Se obtuvo que el rendimiento de la separación aumentaba cuando aumentaba la concentración inicial de fluoruro en la solución de alimentación. El porcentaje de eliminación de fluoruro aumentó a medida que aumentaba el potencial aplicado. Sin embargo, el efecto del caudal de alimentación no fue evidente en el rango del caudal de alimentación aplicado. La separación del fluoruro fue influenciada por el cloruro pero no por los iones sulfato.

1.3.4 Destilación

El objetivo principal del proceso de destilación es la separación de una mezcla de varios componentes, esto se realiza aprovechando las distintas volatilidades de cada uno de ellos, o bien se separa a los materiales volátiles de los no volátiles. Consiste en calentar un líquido hasta que sus componentes más volátiles pasan a la fase de vapor y, a continuación, enfriar el vapor para recuperar dichos componentes en forma líquida por medio de la condensación. Es proceso de separación por cambio de fase que resulta ser un método de alto costo.

Yarlagadda, *et al.*, (2011) investigó la viabilidad del proceso de destilación por membrana de contacto directo para recuperar aguas subterráneas salinas contaminadas con arsénico, uranio y

fluoruro. Estudió el efecto de las concentraciones de sales: 1000–10,000 ppm; Arsénico, Uranio: 10–400 ppb; y Fluoruro: 1–30 ppm. Los resultados experimentales demostraron que el proceso DCMD es capaz de lograr más del 99% de rechazo de las sales, arsénico, fluoruro y uranio contaminantes y produjo un permeado de alta calidad adecuado para muchos usos beneficiosos.

En contraparte se encuentran los denominados métodos de bajo costo, en esta clasificación se agrupan las técnicas de coagulación-precipitación y técnicas de adsorción con distintos materiales como carbón animal, alúmina activada y zeolitas naturales, estas últimas definidas como materiales de fácil acceso (Mohapatra, *et al.*, 2009).

1.3.5 Adsorción con alúmina activada

Este método ha tenido una aplicación muy amplia principalmente en los países en vías de desarrollo. En el mercado se encuentran gran variedad de alúminas; el punto más importante a considerar en el uso de la alúmina es el tratamiento de activación que haya tenido cada una de ellas, puesto que de esto dependerá que se alcance una eficiencia de remoción alta. La capacidad de remoción de fluoruros en alúmina activada depende en gran medida del pH y del tipo de alúmina.

Ku y Chiou, (2002) estudió la adsorción del ion fluoruro en solución acuosa utilizando alúmina. Las concentraciones de fluoruro se redujeron de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a aproximadamente $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los resultados indicaron que la eficacia de eliminación se vio influenciada significativamente por el pH de la solución en el rango de 5 a 7. Para las soluciones neutras y ácidas, la capacidad de adsorción del fluoruro por la alúmina se vio interferida por la presencia de sulfato. Las isothermas de Langmuir y Freundlich pueden describir bien los comportamientos de equilibrio de los procesos de adsorción.

Maliyekkal, *et al.*, (2008) En su estudio describe el potencial de remoción de fluoruro del agua potable con alúmina activada modificada con magnesia. Calcino alúmina impregnada con hidróxido de magnesio a 450°C . Los estudios de sorción por lotes se realizaron en función del tiempo de contacto, pH, concentración inicial de fluoruro y dosis de adsorbente. Más del 95% de eliminación de fluoruro ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se logró en 3 h de tiempo de contacto a pH neutro. Se encontró que la sorción

de fluoruro era dependiente del pH y la capacidad de absorción máxima de fluoruro deducida de la ecuación de Sips fue de $10.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Algunas desventajas del uso de la alúmina activada en procesos de remoción, es que se tiene la posibilidad de que exista solubilización del aluminio en el agua por variaciones de pH, así como, que la vida útil de la alúmina es limitada puesto que los procesos de regeneración no siempre funcionan (Valenzuela, *et al.*, 2011).

1.3.6 Métodos de coagulación y precipitación.

Este método es empleado en plantas de tratamiento de agua. En estas plantas la adición de grandes dosis de Sulfato de Aluminio tiene buenos resultados en la remoción de flúor ya que se forma fluoruro de aluminio el cual es removido a través de los flóculos formados y sedimentados. Con la adición extra de Polielectrolitos o sílica activa este proceso puede ser más eficiente. Aunque la eficiencia dependa de otros tantos factores como el diseño de la planta o la calidad del agua a tratar (OMS, 2002).

Toyoda y Taira, (2000), desarrollaron un método para tratar las aguas residuales con flúor para reducir los lodos y los costos de funcionamiento. Este método utiliza una pequeña cantidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$ no solo como agregado para el CaF_2 generado a partir de iones fluoruro en las aguas residuales, sino también como un eficaz adsorbente de flúor. Este método puede tratar eficazmente las aguas residuales concentradas de flúor para lograr una concentración extremadamente baja en un tratamiento de un solo paso. Construimos un sistema de tratamiento práctico utilizando este método modificando parte de un sistema convencional existente.

Tian, *et al.*, (2017), utilizó un sistema de floculación de balasto para eliminar el fluoruro de aguas residuales industriales. El sistema incluyó la formación de fluoruro de calcio utilizando hidróxido de calcio seguido de sedimentación por coagulación. El fluoruro de calcio se recicló como núcleo para mejorar la precipitación de CaF_2 y como agente de lastre para mejorar la eliminación de fluoruro y la eficiencia de floculación. En el sistema a escala piloto se investigaron los factores que afectan las eficiencias de eliminación de fluoruro y turbidez, incluido el pH en el tanque de reacción de CaF_2 y el

tanque de mezcla de coagulación, la proporción de reciclaje de lodo y las dosis de FeCl_3 y poliacrilamida. Bajo la condición optimizada, el proceso de floculación de lastre redujo la concentración de fluoruro de 288.9 a $10.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3.7 Adsorción con carbón animal.

Este proceso hace uso de huesos de res, cerdo, pollo o pescado, los huesos son sometidos a un proceso de lavado y de calcinación. La eficiencia de remoción y la calidad de agua tratada dependerán del proceso de elaboración del carbón.

Valenzuela, *et al.*, (2011), utilizaron hueso granular y calcinado como métodos de eliminación de fluoruros en el agua para proponer su uso a nivel doméstico. Los pozos del área de estudio presentan concentraciones de fluoruro de $0.53\text{-}8.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los resultados indican el hueso calcinado remueve el 43% de agua con concentraciones de fluoruro de $8.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El hueso calcinado es una buena alternativa por no producir alteraciones en las características del agua tratada y por la facilidad de obtención de este material.

Wang, *et al.*, (2017), utilizó desechos óseos para mejorar la eficiencia de la remoción de fluoruro, se sintetizó y analizó un compuesto de desperdicios de hueso modificado con lantano (LBW) para eliminar el fluoruro de las aguas subterráneas contaminadas. Los estudios isotérmicos revelaron que la reacción obedecía al modelo de Langmuir y que la adsorción de fluoruro era una adsorción de monocapa en una superficie homogénea de LBW y la capacidad de adsorción máxima era de aproximadamente $8.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. La adsorción de flúor se controló principalmente mediante los procesos de atracción electrostática en la superficie LBW con una carga positiva y un intercambio iónico entre los iones fluoruro e hidróxido.

Si se trata agua con carbón de hueso que esté mal preparado puede llegar a tener sabor y olor a carne descompuesta. Sin embargo, si se prepara adecuadamente el carbón de hueso además de remover fluoruros también puede remover color, olor y algunos metales pesados. Este material no presenta problemas de disposición final, ya que es utilizado como mejorador de suelos al terminar su vida útil (Valenzuela, *et al.*, 2011).

1.3.8 Zeolitas.

Xu, *et al.*, (2000), desarrollaron un adsorbente, cargado con aluminio Shirasu-zeolita P1 (A1-SZP1), para la eliminación de arseniato, fosfato y fluoruro en un sistema acuoso en una columna empaquetada. Una solución de fluoruro de 0.26 mM se introdujo en la columna con un caudal de 0.4 y 1 mL·min⁻¹ y la densidad de adsorción fue de 0.23 y 0.20 mmol·g⁻¹, respectivamente. Se investigó la dependencia del porcentaje de remoción sobre la concentración de aluminio en la solución de carga, el pH, la concentración inicial y los aniones coexistentes. La velocidad de adsorción de los aniones sigue la reacción de primer orden, el modo de adsorción de cada anión es de naturaleza isotérmica de Freundlich, y el mecanismo de adsorción se supone como un proceso de intercambio iónico entre estos aniones y los grupos hidróxido en la superficie.

Onyango, *et al.*, (2004), utilizaron zeolita F-9 para crear sitios activos mediante el intercambio con Na⁺ y con iones Al³⁺ o La³⁺ para evaluar la absorción de fluor. Utilizaron isothermas de equilibrio como Langmuir, Freundlich, Langmuir–Freundlich, Redlich–Peterson, Tóth y Dubinin–Radushkevitch. El resultado consideró que la captación de fluoruro por la zeolita-Al³⁺ se da por un mecanismo de intercambio iónico, mientras que la interacción de la zeolita-La³⁺ procedió por adsorción física. Se analizaron muestras de agua subterránea natural de dos pozos de tubos de Kenia se encontró que la zeolita intercambiada con Al³⁺ es superior a la zeolita intercambiada con La³⁺ en la captación de fluoruro.

Samatya, *et al.*, (2007), estudiaron la eliminación de fluoruro del agua usando zeolita intercambiada con iones metálicos (Al³⁺, La³⁺ y ZrO²⁺) utilizando el método por lotes. Las muestras de zeolita natural se acondicionaron previamente con solución de HNO₃ (ZEO-1), solución de NaNO₃ (ZEO-2) y agua desionizada (ZEO-3) antes de cargar los iones metálicos en la zeolita. Las isothermas de equilibrio se ajustaron bien a los modelos Langmuir y Freundlich. El porcentaje de eliminación de fluoruro de la solución acuosa que contenía 2.5 mg·L⁻¹ fue del 94% utilizando zeolita cargada con metal (ZEO-1).

Zhang, *et al.*, (2011), utilizaron una zeolita natural de la región de Jinyun China, la cual fue modificada con cloruro de calcio, y fue usada en el proceso de adsorción de flúor, obteniendo una capacidad de remoción de 1.766 mg·g⁻¹, a una concentración inicial de fluoruro de 100 mg·L⁻¹.

Sun, *et al.*, (2011), utilizaron una zeolita natural de China para la eliminación del fluoruro usaron una zeolita de tipo stilbita, la cual fue modificada con Fe (III). Los estudios de adsorción por lotes señalaron que la concentración de fluoruro puede ser reducida hasta niveles muy bajos de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en las condiciones óptimas, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de $2.31 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Cota, *et al.*, (2012), utilizaron una zeolita natural de tipo clinoptilolita del estado de Sonora para determinar la remoción de flúor con un proceso de mezclado continuo. Al adsorbente se agregaron 200 mL de solución prueba con una concentración de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, determinaron la velocidad de agitación de 1100 rpm como la óptima para que el 80% del flúor fuese removido en 4 horas.

Velazquez-Peña, *et al.*, (2015), modificaron zeolita natural con FeCl_3 y examinó el efecto de los iones cloruro, nitrato y sulfato en la adsorción de fluoruro de las soluciones y el agua potable en un sistema por lotes. Los resultados de la isoterma se ajustaron al modelo Freundlich, indicó que el mecanismo de adsorción fue la quimisorción en un material heterogéneo. La capacidad de adsorción de fluoruro fue mayor en las soluciones ($2.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) que en el agua potable ($0.41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). La presencia de iones cloruro disminuyó la capacidad de adsorción de fluoruro, mientras que la presencia de nitrato y sulfato no mostró ningún efecto significativo; la eficiencia de eliminación de aniones por Fe(III)-Z siguió el orden $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$.

Velazquez-Peña, *et al.*, (2017), usaron clinoptilolita, mordenita y chabazita, las modificaron con hierro, circonio y hierro-circonio para compararlas en la eliminación de fluoruro de las soluciones acuosas. Las capacidades de adsorción de los materiales modificados con circonio ($2.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) fueron más altas que las de hierro ($1.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Los materiales ricos en zeolita modificada con circonio y hierro presentaron las mayores capacidades de adsorción en el siguiente orden: ZM-FeZr ($3.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > ZCH-FeZr ($2.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > ZC-FeZr ($1.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). La mordenita modificada y chabazita mostraron las mayores afinidades con el fluoruro. Se observó un intervalo de pH ligeramente ácido (4.6 - 6.4) en el que los materiales zeolíticos mostraron la adsorción de fluoruro más significativa.

1.4 Justificación

La disponibilidad de agua en condiciones óptimas para el consumo humano, representa una problemática en algunas comunidades en México, por escases de la misma. La disponibilidad del vital recurso se ve afectada por factores naturales y antropogénicos, lo que repercute directamente en las condiciones de salud de la población de esas comunidades.

Las aguas provenientes del subsuelo, son la fuente principal de abastecimiento de agua, sobre todo en las zonas áridas del país. Dichas aguas están expuestas a contaminación por disolución de rocas ricos en metales o elementos químicos como el flúor, el cual representa una problemática de salud pública en algunos estados de la Republica, por lo que obtener agua de calidad representa un reto. Actualmente existen diversos procesos para remover flúor del agua; sin embargo, las tecnologías más eficientes tienen costos elevados de inversión, operación y mantenimiento.

La adsorción de flúor mediante materiales naturales como las zeolitas, permite resolver una problemática de salud pública que se generan por el consumo de agua con altas concentraciones con iones fluoruro. La utilización de un material natural como la zeolita que presenta propiedades tales como el intercambio iónico y alta área superficial; así como, su gran disponibilidad y su bajo costo, pueden ser aprovechadas para remover de forma económica y eficiente fluoruros del agua, reduciendo así la sofisticación en los tratamientos del agua y la generación de residuos. El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la capacidad de adsorción de una zeolita natural mexicana de Guanajuato acondicionada con iones metálicos en el proceso de adsorción de flúor en agua y compararla con una zeolita natural de Oaxaca acondicionada con los mismos iones.

1.5 Hipótesis

El uso de zeolitas naturales mexicanas modificadas con iones, como: calcio, manganeso o hierro en un sistema de columna, removerá de forma eficiente iones de flúor en agua contaminada.

CAPITULO II

2. Desarrollo Experimental

Para dar cumplimiento al objetivo principal de este trabajo, se procedió con el siguiente desarrollo experimental:

2.1 Obtención de las zeolitas naturales

Las zeolitas naturales que fueron usadas como materiales adsorbentes en el estudio de la remoción de flúor, fueron obtenidas de los estados de Oaxaca y Guanajuato. Sólo zeolita oriunda de Oaxaca fue obtenida directamente de los yacimientos, mientras que la zeolita originaria de Guanajuato fue adquirida de forma comercial.

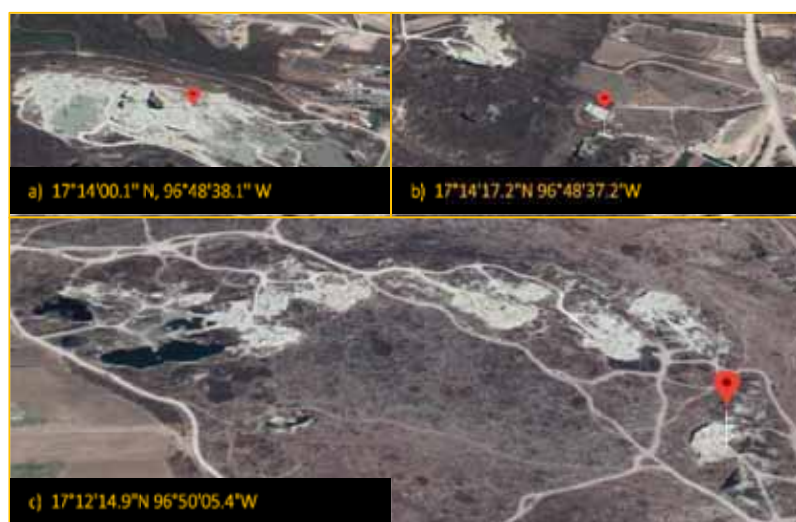


Figura 2. Imagen Satelital y Coordenadas Geográficas de los puntos de recolección: a) El Crucero; b) Las Crucecitas; c) La Peña del Tambor

2.1.1 Zeolitas de Oaxaca

Las zeolitas naturales del estado de Oaxaca se obtuvieron directamente de los yacimientos, estos sitios se encuentran bien localizados, pues los pobladores extraen de ellos piedra de cantera, la cual es utilizada como material de construcción en sus comunidades. Cada yacimiento tiene distinta extensión y cuenta con diferentes puntos de acceso.

En la [Figura 2](#) se muestran las imágenes satelitales y las coordenadas geográficas de los puntos exactos dentro de cada yacimiento en donde se realizó la recolección de las muestras. La recolección

se realizó en los parajes conocidos como: “El Crucero” perteneciente al municipio de Reyes Etlá, “Las Crucecitas” perteneciente al municipio de Magdalena Apasco y “La Peña del Tambor” perteneciente al municipio de Etlá ([Figura 3](#)), estos municipios pertenecen a la región de Valles Centrales del Estado de Oaxaca.



Figura 3. Zonas de recolección de las zeolitas, parajes: a) "El Crucero"; b) "Peña del Tambor"; c) "Las Crucecitas"

Con la finalidad de facilitar su traslado las muestras colectadas fueron tomadas en forma de piedra de tamaño regular, de forma muy característica cada yacimiento cuenta con un color en la piedra de cantera que lo identifica, en el yacimiento el Crucero el material rocoso tiene una coloración aguamarina, mientras que en la Peña del Tambor las rocas tienen una coloración verde olivo, finalmente en el yacimiento de las Crucecitas resulta ser el menos homogéneo en cuanto a la coloración, pues en este sitio se pueden distinguir sutilmente tres colores en las rocas: aguamarina, blanco y menta.

La [Tabla 1](#) muestra los nombres de los municipios y parajes que fueron visitados y en los cuales se realizaron la recolección de muestras de zeolita, para cada muestra del material se le proporcionó

un código para su identificación (ID), comenzando con “ZN” que se refiere a la Zeolita Natural, seguidas de la inicial del nombre del paraje al que pertenecen, en el caso de la muestras colectadas en el mismo paraje, se les asigno la inicial del color que las identifica a cada una de ellas.

Tabla 1. Municipios y parajes de las muestras colectadas

Zeolita / ID	Distrito	Municipio	Paraje	Color
ZNC	Etla	Reyes Etla	El Crucero	Aguamarina
ZNP	Etla	Reyes	Peña del Tambor	Verde Olivo
ZNB	Etla	Magdalena, Apasco	Las Crucecitas	Blanca
ZNA	Etla	Magdalena, Apasco	Las Crucecitas	Aguamarina
ZNV	Etla	Magdalena, Apasco	Las Crucecitas	Menta

Trituración y selección de partícula

Las muestras recolectadas en los yacimientos del estado de Oaxaca se obtuvieron en forma de piedra, por lo que se sometieron a un proceso de triturado y tamizado (Figura 4), el triturado se realizó de forma manual con la ayuda de un mazo convencional. Posterior a la trituración, las muestras se tamizaron con un tamiz eléctrico vibrador con distintos números de malla, con lo cual se obtuvo distintos tamaños de partícula de entre (0.25 mm – 1.19 mm) de diámetro promedio.



Figura 4. Proceso de trituración y tamizado de la zeolita.

La selección del tamaño de partícula con la cual se trabajó se determinó considerando que a menor tamaño de partícula mayor será el área superficial externa por gramo del material y que dicha propiedad es deseable para el proceso de adsorción, una segunda consideración está relacionada con un tamaño muy pequeño de partícula que puede causar una gran resistencia al flujo de agua a

tratar a través de la columna formando un tapón. [Tabla 2](#) se enlistan los tamaños de partícula obtenidos con el tamiz y las cantidades en gramos de cada una de las muestras de las zeolitas.

Tabla 2. Diámetro de partícula y cantidad en gramos de las muestras

Zeolita / ID	Mesh No. 16	Mesh No. 20	Mesh No. 40	Mesh No. 60
	D: 1.190 mm	D: 0.841mm	D: 0.425 mm	D: 0.250 mm
ZNC	908.71	143.63	232.09	292.19
ZNP	1074.57	208.95	272.85	472.48
ZNB	676.07	94.43	117.25	171.55
ZNA	514.14	66.06	101.15	156.98
ZNV	120.78	30.31	38.43	102.76

2.1.2 Zeolitas de Guanajuato

La zeolita natural mexicana procedente de la mina San Francisco ([Figura 5](#)) es originaria del estado de Guanajuato, la mina se encuentra en carretera federal número 37, Kilómetro 121.5 cerca del pueblo Estancia De San Francisco, perteneciente al municipio de San Felipe Guanajuato. Con fórmula química $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2 - 3\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ es del tipo clinoptilolita, este mineral 100% natural es obtenido de la extracción directa de yacimientos derivados de depósitos de rocas sedimentarias de origen volcánico que presenta las siguientes características: color Blanco, CIC 0.922 – 1.075 $\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$, nombre químico: Aluminio-Silicato con iones intercambiables de sodio, potasio, calcio y magnesio (Clinoptilolita), tamaño de poro: 4 Angstrom. Esta zeolita se adquirió de forma comercial con un tamaño de partícula de malla No. 8 (Mesh 8) de acuerdo a la norma ASTM E-11-09, posteriormente se tamizó nuevamente para obtener un tamaño promedio de 1.190 mm.



Figura 5. Mina de San Francisco en Guanajuato: a) Imagen satelital y coordenadas geográficas; b) Fotografía de mina de San Francisco; c) Saco con zeolita natural procedente de la mina.

2.2 Etapa de Pretratamiento.

Una vez que las muestras de zeolita fueron trituradas y tamizadas, fueron sometidas a un proceso de pretratamiento que consistió en un lavado con abundante agua desionizada para eliminar la mayor cantidad de material soluble e impurezas, el lavado de las muestras se realizó hasta que el agua de lavado no presentó turbiedad visible. Posteriormente al lavado, las zeolitas se decantaron del agua de lavado y se sometieron a una etapa de secado a $\approx 100^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de 24h.

2.3 Caracterización fisicoquímica.

Una vez recolectadas las muestras presentadas en la [Tabla 1](#), se tomaron pequeñas cantidades para realizar la primera caracterización, con el fin de identificar el tipo de fase zeolítica predominante y su composición mineral. Las técnicas de caracterización a las cuales fueron sometidas son:

- Difracción de Rayos X

Con el fin de conocer el tipo de zeolita y la pureza de las muestras se prepararon para el análisis de Difracción de Rayos X (XRD), se empleó un Difractómetro marca Philips modelo X'PRET PRO, acoplado a un tubo de ánodo de cobre usando una radiación $K\alpha$ con un monocromador incidente de haz difractado ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un rango 2θ de 4.01° a 79.99° con un tamaño de paso de 0.02° y en un tiempo de paso de 2.5 s. Se realizaron pruebas confirmatorias en el Laboratorio de XRD, del Instituto de Metalurgia (UASLP), en donde los análisis se realizaron con un Difractómetro de Rayos X, BROKER D8 DAVINCI con tubo de Cobre con Filtro de Níquel, $\lambda = 1.054060 \text{ \AA}$, 40 Kv, 35 mA, tamaño de paso: 0.02° , Rango 2θ de 4° - 70° y tiempo de paso de 0.55 s.

- Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido y el análisis químico elemental (SEM/EDS) se realizó en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Con esta técnica se determinó el porcentaje en peso o en porcentaje atómico de cada uno de los elementos contenidos por las muestras y en diferentes zonas de las muestras de zeolita.

- Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

El análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se realizó en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600. Con esta técnica se puede trazar un espectro

de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuáles longitudes de onda la muestra absorbe el IR y permite una interpretación de cuáles enlaces están presentes.

- Espectroscopia Raman

El análisis de Espectroscopia Raman se realizó en el Laboratorios CARIEM II a cargo del Dr. Hugo Ricardo Navarro Contreras, anexo en la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) con un Equipo HORIBA's XploRA PLUS Raman en un rango de 100 a 1000 cm^{-1} , utilizando un láser de 532 nm y 720 nm; Acq. Time: 30 s.

- Adsorción/Desorción de Nitrógeno

El análisis de Adsorción/Desorción de Nitrógeno se realizó para determinar las propiedades texturales como: medidas de superficie específica (superficie BET), diámetro y volumen de poro, se han realizado en un equipo marca Bel Japan, modelo Bel Sorb Max, que usa el principio de Adsorción/Desorción de Nitrógeno para obtener información altamente detallada acerca del área superficial, la porosidad de sólidos y diámetro promedio de poro.

2.4 Acondicionamiento de la Zeolita.

Con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales, posterior a la etapa de pretratamiento, las zeolitas se acondicionaron con sodio, para tratar de homogeneizar los diferentes cationes presentes en la composición de la zeolita y de esta manera facilitar el acondicionamiento con los diferentes óxidos metálicos de calcio, manganeso o hierro.

2.4.1 Acondicionamiento con sodio

Como primer paso, se realizó el condicionamiento de las zeolitas con sodio; la zeolita se puso en contacto con una solución de NaCl saturada, en una relación 0.1 gramos de zeolita por mililitro de solución ⁽¹⁾. Las muestras se dejaron por un tiempo de 24 h en agitación vigorosa en un rota vapor a temperatura ambiente ⁽²⁾, posterior a esto, la muestra se separó por decantación y se lavó con agua destilada para remover los iones cloro ⁽³⁾, finalmente se dejó secar durante 24 h a $\approx 100^\circ\text{C}$ ⁽⁴⁾. La [Figura 6](#) muestra el procedimiento de acondicionamiento por intercambio iónico con sodio, este acondicionamiento se realizó con sal común (sal de mesa) y una vez realizado las muestras fueron renombradas añadiendo un guion bajo y el símbolo químico para el sodio (--Na). Para valorar las

propiedades de las zeolitas modificadas, se les realizó la caracterización por las técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica.



Figura 6. Proceso de acondicionamiento de la zeolita con sodio por intercambio iónico.

2.4.2 Acondicionamiento con calcio

El acondicionamiento para aumentar la cantidad calcio en la zeolita, se realizó por los dos métodos: intercambio iónico e impregnación húmeda incipiente.

Intercambio Iónico

El primer método de acondicionamiento químico, consistió en una etapa de intercambio iónico con una solución de CaCl_2 grado reactivo de la marca Merck® con un 99% de pureza. La secuencia de pasos a seguir, es similar al intercambio con sodio realizado anteriormente y que se ilustran en la [Figura 6](#). Una breve descripción en resumen: a 100 g de zeolita sódica seca se agregaron a 100 mL de una solución 2 M de CaCl_2 y se pusieron en agitación vigorosa por 24 h en un rotavapor a temperatura ambiente para posteriormente, ser separada por filtración de la solución, la zeolita se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de solución de CaCl_2 y los iones de cloruro residual, se utilizó AgNO_3 para confirmar la presencia de cloro en el agua de lavado, finalmente la muestra fue sometida a un proceso de secado por 24 h a $\approx 100^\circ\text{C}$.

El método de intercambio iónico con calcio también se realizó con una solución de Nitrato de Calcio tetrahidrato $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ grado reactivo de la marca Merck® a 98.5% de pureza. Se pesaron 10 g de zeolita sódica y se pusieron en contacto con 100 mL de una solución 0.01 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en un matraz, se ajustó el pH de la solución a un valor de 4, con HNO_3 0.1 N y se dejó en agitación en un rotavapor a temperatura ambiente por un periodo de 24 h, posteriormente la muestra se decantó y seguida de lavado con agua desionizada, finalmente la muestra se dejó secar por 24 h a $\approx 100^\circ\text{C}$.

Impregnación húmeda incipiente

Se preparó una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo de la marca Merck® a 98.5% de pureza 0.1 M y se tomaron 10 mL de la solución, se humedeció gota a gota 10 g de zeolita sódica, posteriormente la zeolita humedecida con la solución se puso a ultrasonido por 30 minutos para posteriormente dejarse secar a temperatura ambiente por 24 h. Posteriormente se lavó con agua destilada y se dejó secar por 24 h a $\approx 100^\circ\text{C}$.

2.4.3 Acondicionamiento con manganeso

El acondicionamiento de la zeolita con manganeso se llevó a cabo por los métodos de intercambio iónico e impregnación húmeda incipiente.

Intercambio Iónico

De manera homóloga al acondicionamiento con calcio, para el acondicionamiento con manganeso se pesaron 10 g de zeolita sódica y se pusieron en contacto con 100 mL de una solución 0.01 M de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo de la marca Merck® a 98.5% en un matraz, la solución de intercambio se justó a un pH de 4, utilizando HNO_3 0.1 N y se dejó en agitación en un rotavapor a temperatura ambiente por un periodo de 24 h, posteriormente la muestra se decantó y se lavó con agua destilada, finalmente la muestra se dejó secar por 24 h a $\approx 100^\circ\text{C}$.

Impregnación húmeda incipiente

Se preparó una solución de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo de la marca Merck® a 98.5% 0.1 M y se tomaron 10 mL de la solución, se humedeció gota a gota 10 g de zeolita sódica, posteriormente la zeolita humedecida con la solución se puso a ultrasonido por 30 minutos para posteriormente dejarla secar a temperatura ambiente por un periodo de 24 h. Posteriormente la muestra se lavó con agua destilada y se dejó secar por 24 h a $\approx 100^\circ\text{C}$.

2.4.4 Acondicionamiento con hierro

El acondicionamiento con hierro se realizó mediante el método de impregnación por precipitación, se tomaron 10 g de zeolita sódica y 10 mL de una solución de nitrato de hierro 0.5 M en seguida se adicionó una solución de NH_4OH como agente precipitante (Figura 7), la zeolita se humedeció por

goteo con la solución de hierro, posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente por un periodo de 24 h, finalmente se lavó con agua desionizada y se dejó secar a $\approx 100^\circ\text{C}$.



Figura 7. Acondicionamiento con hierro por Impregnación por precipitación.

Para valorar las propiedades de las zeolitas acondicionadas con las diferentes especies, se les realizó la caracterización por las técnicas de XRD y SEM/EDS, en la [Tabla 3](#) se resumen las muestras de zeolitas y su descripción de acuerdo al tipo de acondicionamiento recibido.

Tabla 3. Muestras de zeolitas sujetas a acondicionamiento y caracterización.

Origen	ID	Descripción
Oaxaca	ZNB_Ca	Zeolita acondicionada con calcio
	ZNB_Mn	Zeolita acondicionada con manganeso
	ZNB_Fe	Zeolita acondicionada con hierro
Guanajuato	ZSF_Ca	Zeolita acondicionada con calcio
	ZSF_Mn	Zeolita acondicionada con manganeso
	ZSF_Fe	Zeolita acondicionada con hierro

2.5 Remoción de flúor

En el estudio para evaluar la capacidad de remoción de ion fluoruro en agua sintética con el uso de zeolitas naturales y acondicionadas, se emplearon dos diferentes configuraciones en sistema de columna (flujo ascendente y flujo descendente) y se procedió a estudiar lo siguiente: efecto del material adsorbente (zeolitas naturales (Oaxaca y Guanajuato) y modificadas con iones calcio, manganeso o hierro), efecto de la concentración del contaminante, efecto del pH, además del tiempo de vida del material adsorbente.

2.5.1 Capacidad de adsorción

Para establecer la capacidad de adsorción de las zeolitas, se determinaron las isothermas de adsorción, para ello se pesó en una balanza analítica la siguiente cantidad de zeolita natural o acondicionada: 0.5 g, 1.0 g, 2.0 g, 3.0 g, 4.0 g, 5.0 g y 6.0 g. Estas cantidades se colocaron en contenedores con tapa de 100 mL. Se midieron 50 mL de agua contaminada con flúor con una concentración de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y se colocaron en los frascos que contenían las zeolitas, se dejaron en un agitador orbital incubadora a 120 rpm por un periodo de 72 h. Otro método que se usó para la realización de las isothermas fue colocar 1 g de zeolita en cada frasco y colocar en ellos un volumen de 20 mL de agua con una concentración de flúor de: $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente y dejando en agitación a 120 rpm por un periodo de 72 h. Posterior al tiempo de agitación se determinó la concentración residual de flúor en cada una de las muestras y la cantidad de flúor adsorbido por la zeolita una vez alcanzado el equilibrio.

2.5.2 Evaluación en columna

Como ya se mencionó, el estudio de remoción del ion flúor en el agua natural y sintética con el uso de zeolitas naturales o modificadas como material adsorbente, se llevó acabo en dos sistemas de columna con lecho fijo: uno de flujo ascendente y el segundo de flujo descendente.

Columna de flujo descendente

Todos los ensayos se realizaron con agua contaminada con fluoruro de sodio (FNa) con una concentración de flúor de 10 ó $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, las pruebas se realizaron a temperatura de 20°C . Dentro de la columna se colocó un lecho fijo de 3 g de zeolita (natural y modificada) y se llenó con 30 mL de agua, al inicio de cada prueba la solución se dejó un tiempo de contacto de 24 h, transcurrido este tiempo, el agua se dejó salir de la columna y se determinó la concentración de flúor en el agua tratada. La determinación del contenido de flúor en el agua tratada fue evaluada de forma rutinaria mediante un electrodo selectivo de flúor (FL700 Fluoride Meter ExStik). Para determinar la concentración de flúor en el agua se tomaron 20 mL del efluente y se agregó una tableta de reactivo TISAB EXT-7024-F, disuelto el reactivo, se determinó la concentración de flúor con el electrodo selectivo previamente calibrado.

Vida útil (Ciclos de tratamiento)

El estudio del número de ciclos de remoción del flúor en columna de flujo ascendente para las diferentes muestras de zeolita, permitió determinar los miligramos de flúor removido por gramo de zeolita.

Columna de flujo ascendente

Todos los ensayos se realizaron partiendo de la información obtenida en la columna de flujo descendente, se probaron en este sistema los materiales adsorbentes con los mejores resultados obtenidos con el sistema de flujo descendente.

2.6 Adsorción de flúor en agua natural de pozo

Se evaluó la capacidad de remoción del ion flúor en una muestra de agua real, a las mejores condiciones de operación obtenidas en la experimentación previa, también se determinó la capacidad de los materiales para adsorber los fluoruros del agua real ante la posible presencia de otros iones en la muestra de agua. Las pruebas de remoción se realizaron con muestras de agua natural de dos pozos de agua subterránea (“Rio Blanco” y “El Hornito”) ubicados en la localidad de Hidalgo y los cuales abastecen de agua de consumo humano a las localidades de Hidalgo, El Paredón, Piedra Azul (Figura 8).



Figura 8. Imágenes y localización geográfica de los pozos de agua subterránea ubicada en la localidad de Hidalgo: (1) Rio Blanco; (2) El Hornito.

Dichas localidades pertenecen al Municipio de Magdalena Jaltepec, Distrito de Nochixtlan, en la región de la mixteca en el Estado de Oaxaca y cuentan con una población total de 262 habitantes (SEDESOL, 2018), aunque el pozo de agua subterránea “Rio Blanco” es la principal fuente de abastecimiento del vital líquido, pequeños pozos como “El Hornito” ayudan al abastecimiento de agua a las familias cercanas a ellas y son de vital importancia como fuente secundaria de abastecimiento de agua de consumo humano, en periodos de estiaje o cuando la línea principal de abastecimiento de agua se ve limitada por fallas o mantenimiento.

2.7 Disposición de residuos

Valorar la opción más viable en cuanto a la disposición de los residuos. Las alternativas a considerar son la disposición de la zeolita: como residuo para su reutilización, como materia prima en la fabricación de material de construcción como son los ladrillos o cemento y como material en la fabricación de vidrio.

CAPITULO III

3. Resultados y discusiones

3.1 Caracterización de las zeolitas naturales

3.1.1 Zeolitas de Oaxaca

Previamente al pretratamiento, las muestras de zeolita natural presentadas en la [Tabla 1](#), se caracterizaron por XRD y FTIR para identificar la fase cristalina y el tipo de zeolita al que pertenecen, también se realizó el análisis SEM/EDS para observar su morfología y la composición elemental en cada muestra.

Análisis químico elemental (SEM/EDS)

En la [Figura 9](#) se presentan las micrografías obtenidas con el análisis SEM, en la imagen c) ZNC, d) ZNP y e) ZNB es posible observar con mayor claridad la morfología que tienen los cristales de zeolita. En todas las muestras se observan cristales con morfologías irregulares con caras planas, bordes lisos y de tamaños heterogéneos.

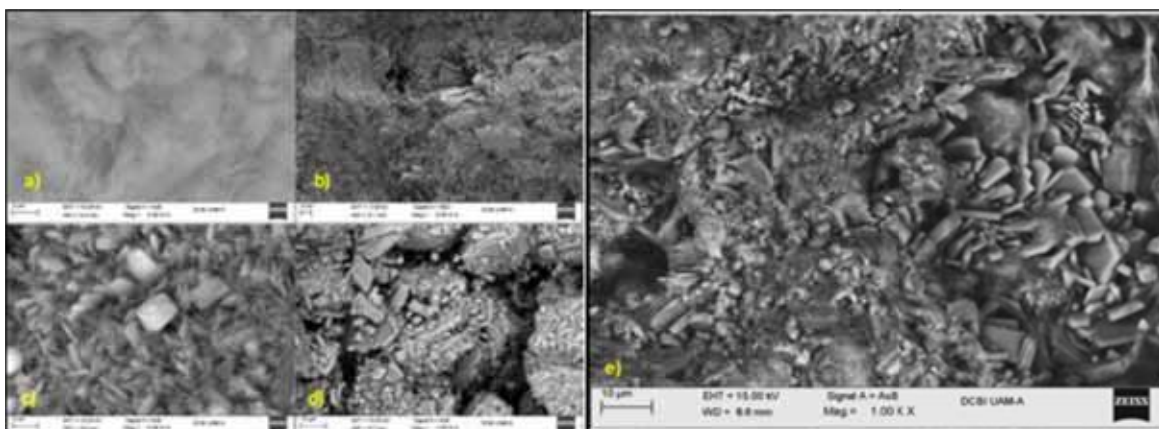


Figura 9. Micrografías SEM de las zeolitas naturales: a) ZNA; b) ZNV; c) ZNC; d) ZNP; e) ZNB

Por otra parte, en la [Tabla 4](#) se presentan los resultados del análisis elemental por SEM/EDS, en los que se observa la composición elemental para cada una de las zeolitas naturales; la composición encontrada en las zeolitas ZNB, ZNV y ZNP corresponde con la reportada para otras zeolitas naturales (Jiménez-Cedillo, 2004; Mansouri, et al., 2013), en donde, la presencia de los cationes Na, Ca, Mg y K siempre están presentes y la relación Si/Al oscila entre $4 \leq \text{Si/Al} < 6.2$. Para las muestras ZNC y ZNA

el análisis no ha detectado la presencia de calcio, sin embargo, todas y cada una de las muestras presentan un contenido de hierro considerable destacando la muestra ZNV la cual cuenta con un 7.69 % en peso, siendo el más elevado entre todas las muestras analizadas.

Tabla 4. Composición elemental por análisis SEM/EDS de las zeolitas

ELEMENTO	ZNA	ZNV	ZNC	ZNP	ZNB
Porcentaje en peso (%)					
C	2.98	6.93	1.80	8.54	2.59
O	54.91	31.10	55.66	52.22	49.68
Na	0.74	0.0	1.54	0.89	0.24
Mg	0.58	0.78	0.46	0.20	0.40
Al	30.43	3.49	5.94	5.80	5.26
Si	1.85	26.85	29.18	26.90	35.94
k	1.02	2.07	3.97	2.75	3.04
Ca	0.0	1.89	0.0	1.53	1.59
Fe	1.71	6.89	1.44	1.19	1.25
Si / Al	0.06	7.69	4.91	4.63	6.83

En la [Figura 10](#) se presenta un gráfico comparativo del contenido de sodio, hierro y calcio para todas las muestras de zeolita. Esto resulta de interés puesto que los acondicionamientos que se realizaron a la zeolita con sodio, hierro y calcio tienen la finalidad de incrementar la concentración de dichos cationes en la zeolita, solo las muestras ZNB y ZNP cuentan con la presencia de los tres metales en mayor proporción que las demás muestras.

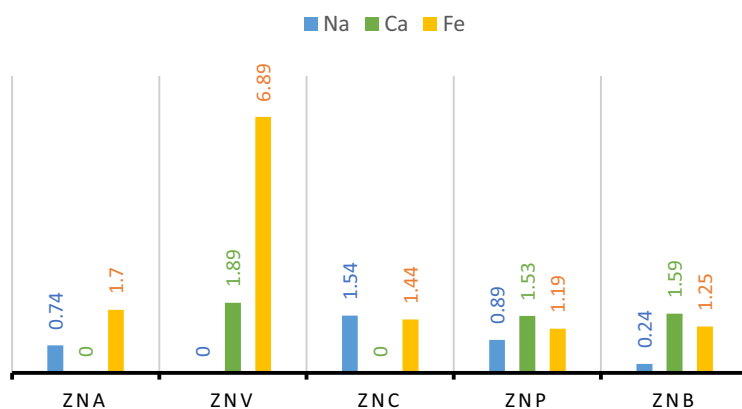


Figura 10. Contenido porcentaje en peso de sodio, hierro y calcio en las zeolitas.

Difracción de Rayos X

La [Figura 11](#) presenta los resultados de XRD de las cinco zeolitas, y se observa que de acuerdo con (Mansouri, *et al.*, 2013), las cinco muestras son cristalinas y la fase zeolítica predominante es la tipo

clinoptilolita cuyos principales ángulos de difracción son: 11.2, 12.9, 15.6, 20.2, 26, 31, 33.1, 35.6 y 37.5°, siendo el de 26° en el ángulo 2-theta el de mayor intensidad correspondiente al plano (400), (JCPDS 025-1349 (2000)). El análisis elemental se centró en la muestra ZNB para determinar con mayor exactitud el tipo de zeolita a la que pertenece. La base de datos que se utilizó para realizar la identificación fue de la International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2010; la cual cuenta con una serie de archivos PDF con los datos de los patrones de difracción de varios materiales.

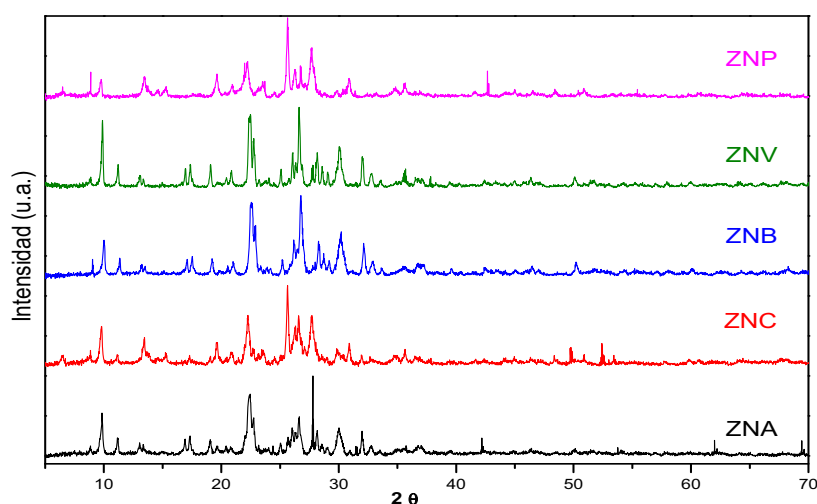


Figura 11. Difractogramas de XRD de las zeolitas naturales de Oaxaca.

En la [Figura 12](#) se muestra la imagen de la identificación de la muestra ZNB, en donde se señala que la muestra está integrada por más de un material cristalino; las que destacan son la heulandita con un 43.7% (PDF 01-089-7538), seguida de la clinoptilolita cálcica con un 36% (PDF 01-077-0339), por lo que casi el 80% de la muestra de estudio es zeolita de la misma familia. El 20% restante se encuentra integrado por: cuarzo 5.9% (PDF 01-075-8322), anortita 3.7% (PDF 01-071-0788) la cual es un aluminosilicato de calcio, microclina 8.6% (PDF 01-083-1604) tectosilicato perteneciente al grupo de los feldespatos, annita 1.2% (PDF 01-073-0250) es un filosilicato en la familia de las micas, Cristobalita 0.4% (PDF 01-074-9378) la cual es un polimorfo del cuarzo, lo que significa que es un óxido de silicio. La mayor parte de la muestra es zeolita del tipo clinoptilolita y heulandita, estos resultados son consistentes con los presentados por García y Velásquez, (2004), el resto de la muestra está compuesta de varios materiales, pero todos comparten parte de la estructura básica de la zeolita que son los óxidos de aluminio y los óxidos de silicio.

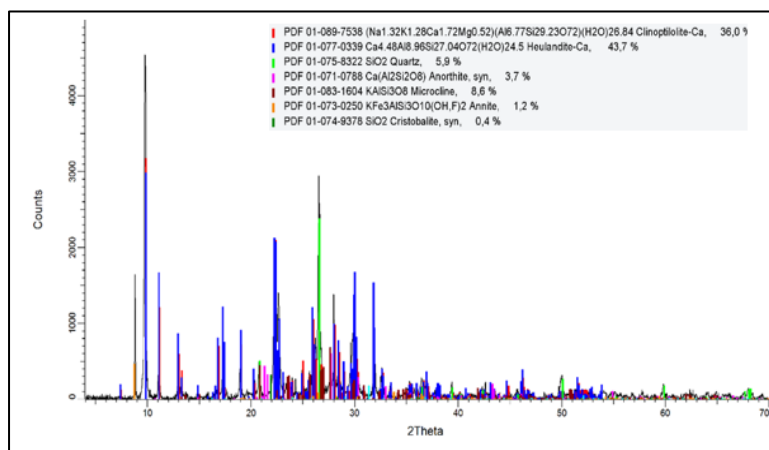


Figura 12. Identificación por XRD de la muestra ZNB.

Espectroscopia Raman

En los resultados de Espectroscopia Raman se siguió un procedimiento similar a lo realizado en XRD, se compararon los espectros Raman de la muestra ZNB, con el espectro reportado en la base de datos **El Proyecto RRUFF™**, como ya se determinó en el análisis de difracción de rayos X el tipo de zeolita la cual identifica a la muestra, la tarea se facilita puesto que se sabe cuál espectro Raman usar para la primera identificación.

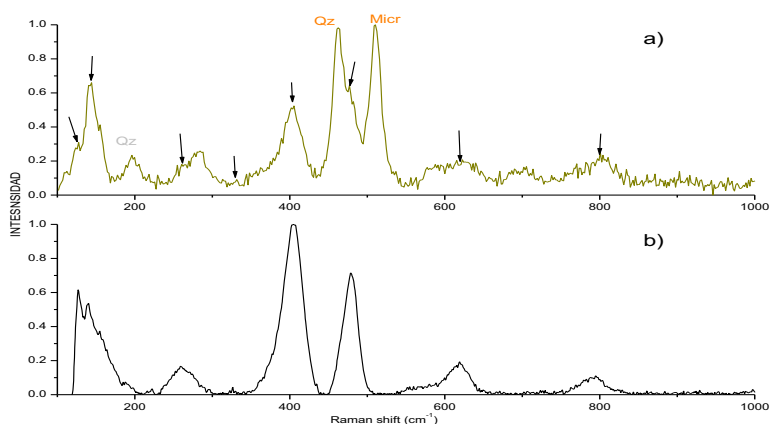


Figura 13. Espectro Raman: a) Muestra ZNB; b) Espectro de referencia para la Clinoptilolite

Como se puede observar en la [Figura 13](#), el espectro Raman de la muestra y el patrón son muy semejantes, esto corrobora la información obtenida anteriormente en el análisis XRD del tipo de zeolita con el que está trabajando, en el espectro se observan que los picos ubicados en 127, 142,

260, 326, 405, 479, 619 y 798 (cm^{-1}) pertenecen a la clinoptilolita, mientras que los picos cercanos a 195 (cm^{-1}) y 460 (cm^{-1}) son atribuidos al cuarzo y el pico en torno a 509 (cm^{-1}) se atribuye a un mineral del grupo de los feldespatos llamado microclina.

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** presenta los resultados de FTIR y se observa que las muestras están ligeramente hidratadas por las bandas que aparecen en torno a 3600 y 1630 cm^{-1} (grupo OH). Las bandas que aparecen a 1050, 790 y 450 cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica, la banda a 1067 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo stretching del tetraedro TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ o Al), y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo stretching del enlace O-T-O.

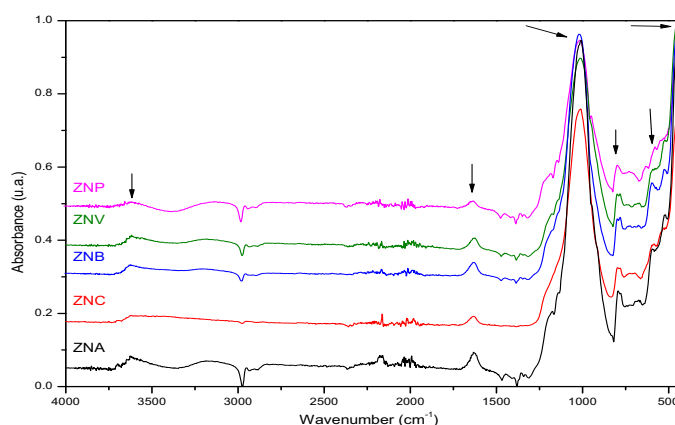


Figura 14. Espectros de FTIR de las zeolitas naturales.

3.1.2 Zeolita de Guanajuato.

La zeolita natural de la mina de San Francisco (ZNSF) al ser una zeolita adquirida de forma comercial, cuenta con la información de la especie zeolítica a la que corresponde. La información básica proporcionada por el proveedor especifica que esta zeolita natural cuenta con una pureza del 90% y presenta una estructura cristalina que corresponde a una zeolita de tipo clinoptilolita. No obstante, se le realizaron análisis por XRD, FTIR y SEM/EDS, para corroborar la información técnica proporcionada por el proveedor y conocer su composición elemental y su morfología.

Análisis químico elemental

En el inciso a) de la [Figura 15](#), se pueden observar los resultados del análisis semicuantitativo de la composición elemental de la zeolita, su relación Si/Al es de 4.58 y el catión de compensación de mayor presencia es el potasio (1.74%), seguido del calcio (1.64%) y posteriormente del magnesio (0.53%), sodio (0.50%) y hierro (0.33%). Por otra parte, en la [Figura 15-b](#) se presenta la micrografía de la zeolita, en ella es visible la forma que tienen los cristales de zeolita, el tamaño de los cristales es irregular pero la forma definida con caras planas en forma de rectángulo, muy similar a la forma de “ataúd” que comúnmente presenta la zeolita tipo clinoptilolita.

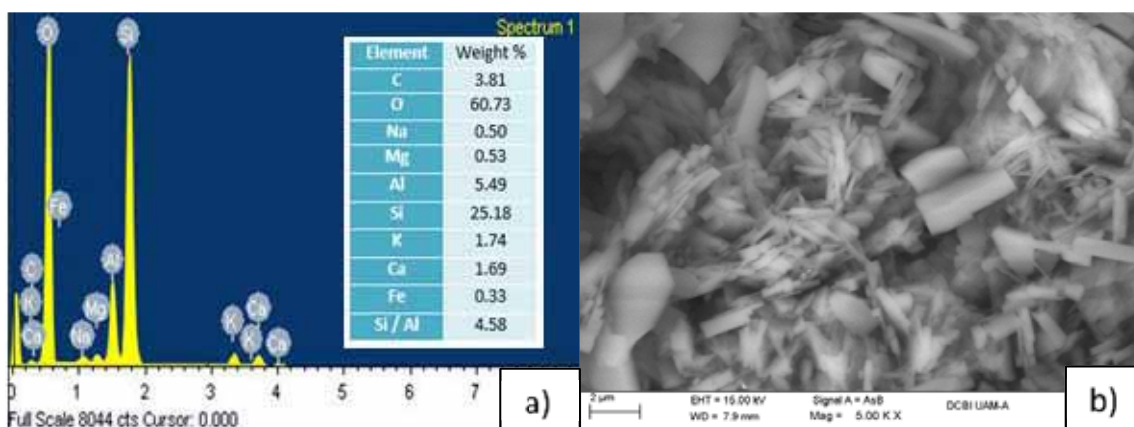


Figura 15. Micrografías de SEM/EDS de las ZNSF: a) Composición elemental de la zeolita; b) Micrografía de la zeolita.

Difracción de Rayos X

En la [Figura 16](#) se muestra el difractograma de la ZNSF, la información técnica proporcionada por el proveedor especifica que la zeolita es del tipo clinoptilolita, al realizar la comparación entre los difractogramas de la muestra con patrones de difracción de la clinoptilolita, se observa que existe una similitud en los patrones de difracción de la clinoptilolita y heulandita, los cuales fueron consultados de la base de datos de la International Zeolite Association (IZA), sin embargo, aunque la muestra de estudio contiene varios de los picos presentes en los patrones de referencia, se debe notar la presencia de otros picos que no coinciden en la posición. Para determinar cuáles son los picos que representan a la clinoptilolita y a la heulandita se han sobrepuesto los patrones, para poder

identificar los picos característicos de cada una y con ello poder discernir si el difractograma de nuestra muestra natural corresponde mayormente a clinoptilolita o heulandita o a ninguna de ellas.

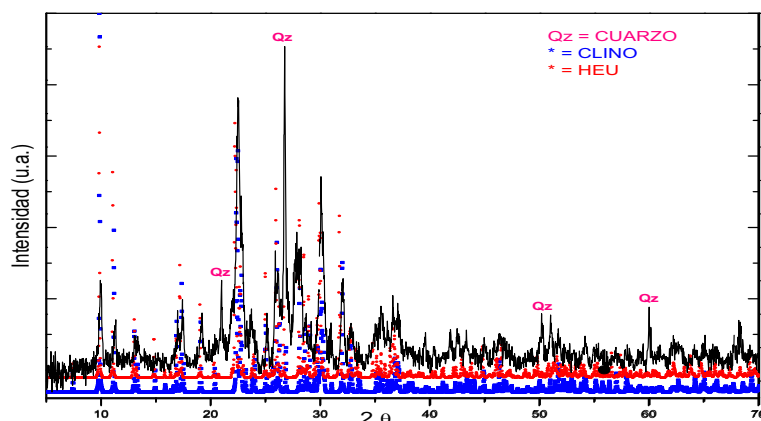


Figura 16. Difractograma de XRD de la ZNSF y Patrones de Difracción de la Clinoptilolita y Heulandita.

Como se puede observar en la [Figura 16](#) los picos de los patrones de la heulandita en (azul) y clinoptilolita (rojo) coinciden bastante bien con el de la muestra de estudio, al igual que con la muestra ZNB, se utilizó la base de datos International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2010, para realizar la identificación; se determinó que la muestra está constituida por un 32% de heulandita (PDF 01-085-1386), un 36.7% de clinoptilolita (PDF 01-089-7538), un 23.4% a mineral de la familia de los feldespatos alcalinos denominada anortoclasa (PDF 00-009-0478) y un 5.1% de cuarzo (PDF 00-005-0490).

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

La [Figura 17](#) presenta los resultados de FTIR y se observa que las muestras están ligeramente hidratadas por la presencia de las bandas que aparecen en torno a 3600 y 1630 cm^{-1} (grupo OH). Las bandas que aparecen a 1050 , 790 y 450 cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica, a 1067 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo stretching del tetraedro TO_4 , y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo stretching del enlace O-T-O.

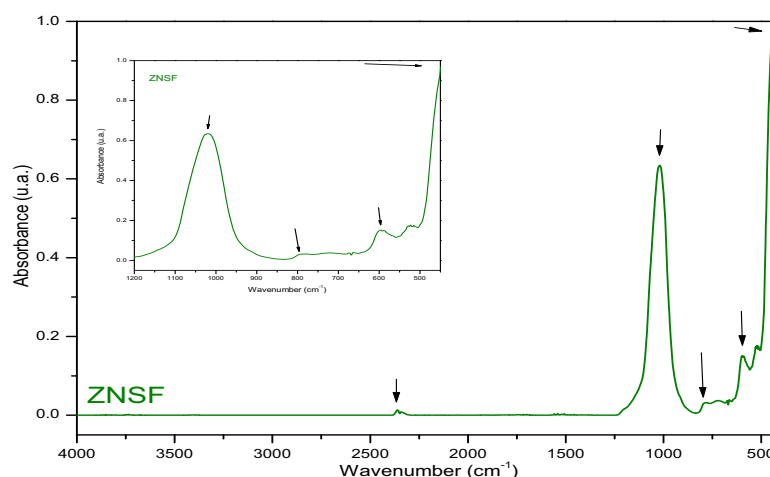


Figura 17. Espectro FTIR de la Zeolita Natural de la mina San Francisco.

3.1.3 Discusión

Los resultados de caracterización de XRD, FTIR y SEM/EDS mostraron que los materiales naturales, recolectados en los yacimientos del estado de Oaxaca y el adquirido de la mina de San Francisco en el estado de Guanajuato, son materiales de estructura cristalina y que todas las muestras contienen zeolita. Entre las muestras analizadas oriundas del estado de Oaxaca, se seleccionó a la muestra ZNB, considerando que es una zeolita del tipo clinoptilolita, al igual que la zeolita de la mina de San Francisco. También se consideró la cantidad de iones sodio y calcio en conjunto con la que cuenta la zeolita de forma natural, además de la cantidad (g) disponible del material.

Dado los resultados de caracterización realizado a las muestras ZNB (Zeolita del yacimiento Las Crucecitas) y ZNSF (Zeolita de la mina de San Francisco), también fueron seleccionadas para ser acondicionadas por intercambio iónico con solución con sodio y posteriormente para ser acondicionadas con calcio, hierro o manganeso, estas muestras seleccionadas para el acondicionamiento se renombraron cambiando la letra “N” de natural por la letra “C” de clinoptilolita por el tipo de zeolita al que pertenecen.

3.2 Caracterización de las zeolitas acondicionadas

3.2.1 Zeolita ZCB

Análisis químico elemental

La [Tabla 5](#) presenta los resultados de análisis SEM/EDS de la zeolita ZCB modificada con iones sodio, calcio, hierro y manganeso, en donde se puede observar el incremento en una proporción de diez veces más del contenido de sodio en la zeolita después del intercambio iónico. En el caso del calcio, el incremento fue de ocho veces, con un valor de 4.8% en peso, lo que evidencia el intercambio entre el calcio y otros cationes como el sodio y el potasio los cuales disminuyeron a valores de 2.57% y 2.19% en peso, el incremento en el contenido de calcio, después del proceso de acondicionamiento fue de poco más del doble que el obtenido por Montes-Luna, *et al.*, (2015). En el caso del manganeso, es evidente el incremento de este metal, puesto que la zeolita en su forma natural no lo contiene, el contenido de manganeso después del acondicionamiento fue del 0.48% en peso, no siendo este resultado superior al obtenido por Caraguay, (2017). Finalmente, para el hierro se determinó un incremento de más de seis veces la cantidad que inicialmente tenía la zeolita.

Tabla 5. Composición elemental de las zeolitas acondicionadas con: sodio, calcio, hierro y manganeso.

Elemento	ZCB_Na	ZCB_Ca	ZCB_Mn	ZCB_Fe
	Porcentaje en peso (%)			
O	48.33	55.42	55.71	55.40
C	3.56	----	3.28	2.78
Si	35.15	30.58	30.61	24.72
Al	6.59	5.71	5.73	5.53
Mg	----	0.56	----	0.44
Na	2.57	1.22	0.87	0.88
K	2.19	1.34	1.27	4.12
Ca	0.54	4.8	1.04	----
Fe	1.06	0.38	----	6.12
Mn	----	----	0.48	----

En la [Figura 18](#) se observa de forma gráfica, la variación del contenido de los metales en cada acondicionamiento con respecto a la cantidad inicial, se observa claramente que en cada etapa de acondicionamiento se incrementa el contenido del metal en cuestión en la zeolita, destacando el hierro quien obtuvo el incremento más considerable, esto posiblemente por el tipo de método de

acondicionamiento que se utilizó, pues a diferencia de los otros metales, el acondicionamiento con hierro se realizó por el método de impregnación por precipitación.

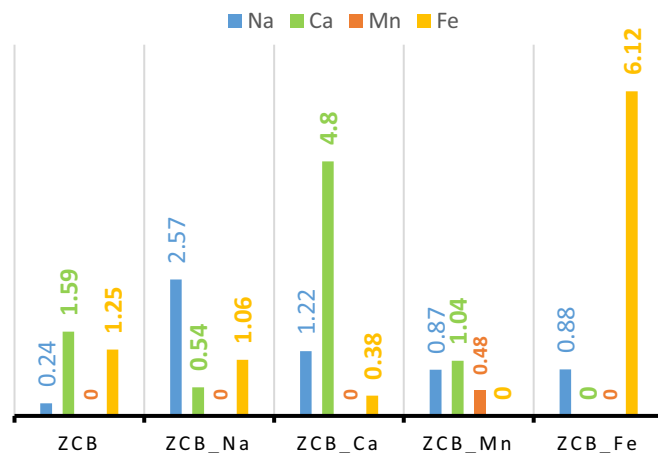


Figura 18. Variación de la composición elemental de acuerdo al tipo de acondicionamiento.

Difracción de Rayos X

En los resultados obtenidos por las técnicas de XRD mostrados en la Figura 19, se observa la muestra de zeolita natural: a) ZCB y las muestras posteriores al acondicionamiento: b) ZCB_Ca; c) ZCB_Mn; d) ZCB_Fe; los principales ángulos de difracción son: 9.7° , 11.2° , 15.6° , 22.6° , 25.3° , 30.3° , 32.3° y 36.9° , siendo el de 9.7° en el ángulo 2θ el de mayor intensidad correspondiente al plano (020) (PDF 01-089-7538).

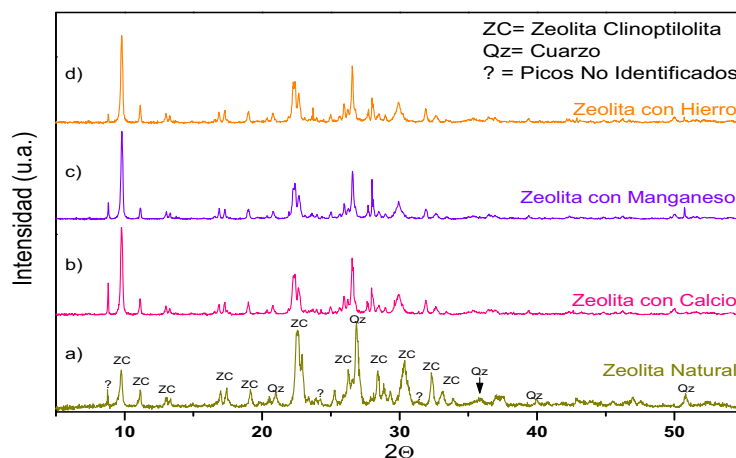


Figura 19. Difractogramas de XRD de la ZCB modificadas con calcio, manganeso y hierro.

Los resultados de XRD de la zeolita modificada con calcio, manganeso o hierro realizadas por el método de intercambio iónico y la modificación con hierro realizada por el método de impregnación, manifiestan que la estructura cristalina de la zeolita clinoptilolita no se ve modificada tras el acondicionamiento, por lo que solo se ve reflejado el intercambio de cationes en los sitios específicos.

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

La [Figura 20](#) presenta los resultados de FTIR de la zeolita acondicionada y el espectro de la zeolita natural. Se observa que las muestras están ligeramente hidratadas por las bandas que aparecen en torno a la longitud de onda de 3600, 3400 y 1630 cm^{-1} (grupo OH). Las bandas que aparecen alrededor de 1050, 790 y 450 cm^{-1} para cada muestra, corresponden a bandas características de la estructura zeolítica; la banda a 1012 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo stretching del tetraedro TO_4 y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo stretching del enlace O-T-O. Para el caso de la zeolita acondicionada con calcio, además de las bandas características para la zeolita se encontraron las bandas a 713 cm^{-1} y 500 cm^{-1} , las cuales hacen referencia al enlace Ca-O (Galván-Ruiz y Velázquez-Castillo, 2011). En el caso del manganeso las bandas localizadas en la region entre 400-800 cm^{-1} , pueden ser asignadas a la vibracion del enlace Mn-O (Caraguay, 2017). De forma similar que lo reportado por (Sun, *et al.*, 2011) la banda alrededor de 780 cm^{-1} corresponde a la presencia del Fe(III).

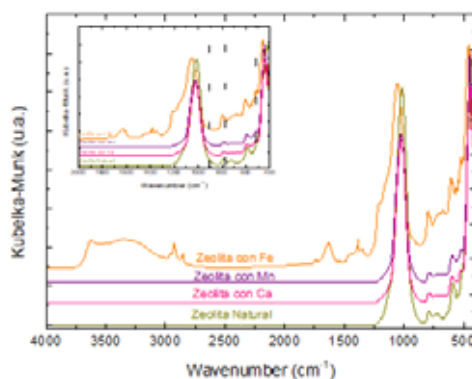


Figura 20. Espectros de FTIR de la zeolita natural y acondicionada con iones calcio, manganeso y hierro.

3.2.2 Zeolita ZCSF

Análisis químico elemental

La [Figura 21](#) muestra los resultados del análisis elemental semicuantitativo con el cual se determinó el contenido de sodio, calcio, hierro y manganeso en la muestra ZCSF.

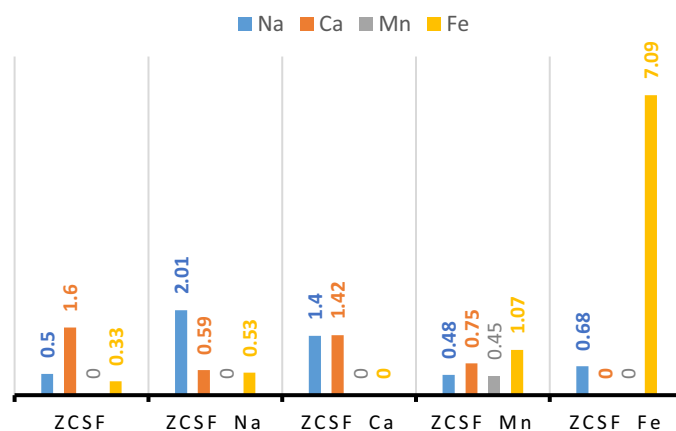


Figura 21. Variación de la composición de acuerdo al tipo de acondicionamiento.

La variación de la concentración de los cationes dentro de la estructura de la zeolita de acuerdo a cada acondicionamiento realizado se presenta en la [Tabla 6](#).

Tabla 6. Resultados del análisis SEM/EDS de las zeolitas acondicionadas.

Elemento	ZCSF_Na	ZCSF_Ca	ZCSF_Mn	ZCSF_Fe
	Porcentaje en peso (%)			
O	55.56	61.56	51.3	45.85
C	6.14	-----	3.66	15.99
Si	27.39	28.7	34.0	23.13
Al	5.78	5.30	5.10	3.91
Mg	0.45	-----	-----	0.17
Na	2.01	1.40	0.48	0.68
K	1.56	1.76	2.87	3.17
Ca	0.59	1.42	0.75	----
Fe	0.53	-----	1.07	7.09
Mn	----	----	0.45	----

En cuanto a la cantidad de sodio, después del acondicionamiento se puede observar que aumentó cuatro veces la cantidad en relación a la contenida en la zeolita de forma natural, obteniendo un 2.01% en peso, en el caso del calcio el incremento fue al doble en relación a la zeolita modificada

con sodio, pero, en relación a la zeolita natural no hubo incremento significativo pues el valor obtenido fue de 1.42% en peso el cual es muy cercano al de la zeolita natural.

El manganeso es un catión que de forma natural no se encuentra dentro de la zeolita como catión compensador de carga, como el calcio o el magnesio, sin embargo, la gran capacidad de la zeolita como intercambiador iónico, logra que el manganeso, al ser un catión divalente pueda desplazar a iones monovalentes como el sodio o el potasio. Después del acondicionamiento la zeolita tiene un 0.45% en peso de manganeso.

Finalmente, la zeolita acondicionada con hierro, incrementó su contenido de hierro más de siete veces con respecto a su contenido natural, siendo éste metal el que mayor presencia tiene en la zeolita, con un valor de 7.09% en peso; los resultados obtenidos con el acondicionamiento con hierro fueron muy superiores a los reportados por (Tito-Ferro, *et al.*, 2016). De forma general, los resultados obtenidos con el acondicionamiento realizado a las muestras ZCSF son muy similares a los obtenidos con la muestra ZCB para el sodio, manganeso o hierro, y solo un poco más bajos en el caso del calcio.

Difracción de Rayos X

Una vez realizada la identificación de la zeolita, se realizó el análisis XRD para la muestra con acondicionamiento con distintos metales: calcio, manganeso o hierro. Estos acondicionamientos tenían el objetivo de modificar la concentración de los metales dentro de la estructura de la zeolita al igual que con la muestra ZCB.

La [Figura 22](#) muestra la comparación entre el difractograma de la muestra ZCSF en su estado natural y posterior al acondicionamiento con cada metal. Se puede observar claramente, que no existe diferencia significativa que sugiera que los distintos acondicionamientos realizados al material, modifiquen de alguna manera la estructura básica de la zeolita, esto se puede corroborar ya que, para las muestras con los diferentes acondicionamientos, la posición de los picos en el difractograma, resulta idéntica que en la muestra natural.

En donde sí se puede ver un cambio, es en la intensidad de los picos ubicados en la posición 2θ cercanas a 26.6° , 27.8° y 30° que han variado en las muestras acondicionadas, también se observa que algunos picos disminuyeron su intensidad con relación a la muestra natural, pero de forma estricta, el patrón de difracción sigue siendo el correspondiente a la zeolita clinoptilolita, por lo que sólo se han intercambiado los cationes de interés en los sitios específicos dentro de la zeolita.

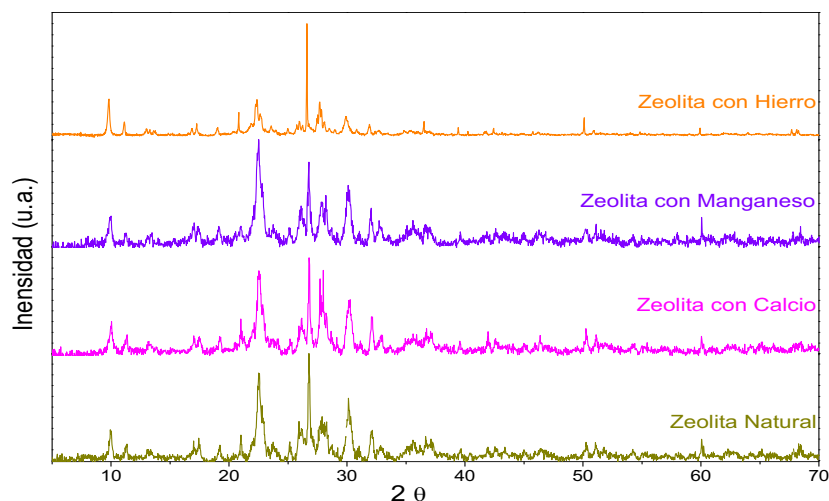


Figura 22. XRD de la muestra ZCSF: natural y acondicionada con: calcio, manganeso o hierro.

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

En la [Figura 23](#) se presentan los espectros de FTIR y se observa que las muestras están ligeramente hidratadas por la presencia de las bandas que aparecen alrededor de 3600 , 3400 y 1630 cm^{-1} (grupo OH). Las bandas que aparecen alrededor de 1050 , 790 y 450 cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica, a 1012 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo de estiramiento del tetraedro TO_4 , y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo de estiramiento del enlace O-T-O (Díaz-Nava, *et al.*, 2002; Mozgawa, *et al.*, 2011). Esto corrobora que la estructura de la zeolita no se modifica con el tratamiento de acondicionamiento llevado a cabo. En la región $780\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ se observa que existen bandas que son relacionadas con la interacción de los metales calcio, manganeso o hierro en la estructura de las zeolitas (Sun, *et al.*, 2011 ; Galván-Ruiz y Velázquez-Castillo, 2011; Caraguay, 2017).

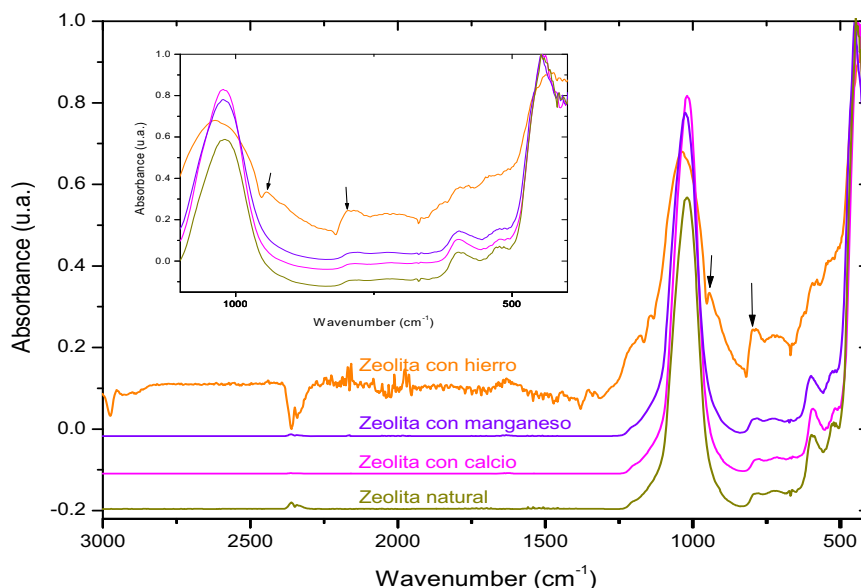


Figura 23. Espectros de FTIR de la muestra ZCSF natural y acondicionada con Calcio, Manganeso y Hierro.

3.2.3 Discusión

Los resultados de caracterización de XRD, FTIR y SEM/EDS de las zeolitas de Oaxaca y de la mina de San Francisco con una relación Si/Al de 6.83 y 4.58 respectivamente muestran que la zeolita no se ve modificada en su estructura tras el acondicionamiento con iones sodio, calcio, hierro o manganeso, los cuales presentan una concentración en promedio diez veces mayor en sodio, tres veces mayor en calcio, siete veces mayor en hierro y la presencia de manganeso.

En el caso del manganeso, se observa un incremento de 0.48 % dado que la zeolita en forma natural no contiene concentración alguna de manganeso y el incremento no es significativo. El acondicionamiento provee a estas zeolitas de propiedades para emplearlas como material adsorbente, en el caso de las zeolitas de Oaxaca, la muestra ZCB fue la seleccionada, para el proceso de remoción de flúor en el agua, basado no sólo en la composición química por el contenido de hierro y calcio en la zeolita natural, sino también, porque la muestra ZCB al igual que la zeolita de la mina de San Francisco es en mayor porcentaje del tipo clinoptilolita, perteneciente a la familia de las heulanditas.

3.3 Proceso de remoción de flúor

3.3.1 Capacidad de Adsorción

Se determinaron las isoterms de adsorción para establecer la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales y las zeolitas acondicionadas con los diferentes metales; para ello, se determinaron por el método “bottle-point” los datos en el equilibrio, además se utilizó un agitador orbital incubadora para establecer y controlar las constantes de temperatura, agitación y tiempo que fueron: temperatura de 22.4 °C, velocidad de agitación de 120 rpm y tiempo de 72 h (Figura 24).



Figura 24. Agitador orbital incubadora: temperatura 22.4 °C; velocidad de agitación 120 rpm; tiempo de 72 h.

En el balance de materia para un proceso de adsorción por lotes (ecuación 1), se establece que la masa removida del contaminante de la fase líquida (Δm^l) es la misma que la masa adsorbida por el material adsorbente (Δm^a), en este caso la zeolita.

$$\Delta m^l = \Delta m^a \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V}{m_A} (C_0 - C_e) \quad (2)$$

Considerando que, después de un periodo de 72 h se ha alcanzado el equilibrio y que la adsorción del contaminante se llevó a cabo únicamente por las partículas del adsorbente, se calculó la concentración final (concentración en el equilibrio, “ C_e ”) y la cantidad del contaminante adsorbida por la zeolita (q_e) mediante la ecuación (2), además del volumen del agua contaminada (V), la masa del adsorbente (m_A) y la concentración inicial de flúor en el agua, son datos conocidos.

Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción realizadas a las zeolitas, en la [Figura 25](#) en el inciso a), b) y c) donde la zeolita ZCB obtuvo los mejores resultados en cuanto a la capacidad de adsorción que la zeolita ZCSF, tanto en su estado natural, como con los acondicionamientos de calcio y manganeso; sólo en el caso del acondicionamiento con hierro que se observa en la [Figura 25](#) en el inciso c), la zeolita ZCSF cuenta con una capacidad de adsorción mayor que la obtenida por la zeolita ZCB. La máxima capacidad de adsorción para la zeolita en estado natural fue de $0.025 \text{ mg F} \cdot \text{g}^{-1}$ para la zeolita ZCB, mientras que para la zeolita ZCSF fue de $0.030 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

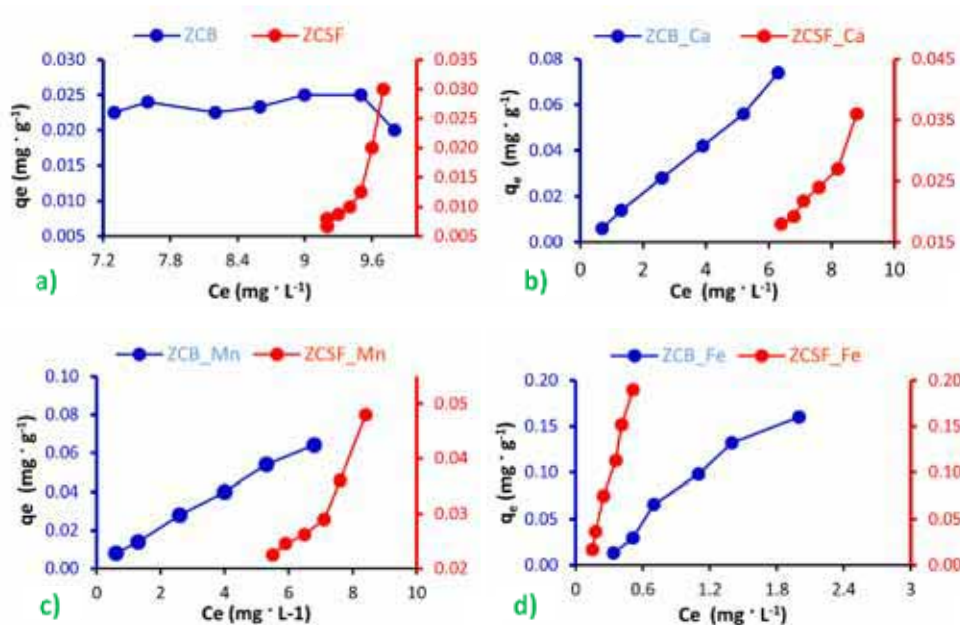


Figura 25. Isotermas de Adsorción: a) Zeolitas Naturales; b) Zeolitas con Calcio; c) Zeolitas con Manganeseo; d) Zeolitas con Hierro.

En el caso de las zeolitas acondicionadas con calcio la máxima capacidad de adsorción de ZCB_Ca fue de $0.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ mientras que para la ZCSF_Ca fue de $0.036 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ apenas una un poco mayor a la obtenida en su estado natural. Para las zeolitas acondicionadas con manganeso la ZCB_Mn obtuvo $0.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ y la ZCSF_Mn $0.048 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, ambas superiores a las obtenidas por las zeolitas con calcio. Finalmente, la máxima capacidad de adsorción para las ZCB_Fe y ZCSF_Fe fue de $0.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ y $0.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente.

Los resultados de adsorción obtenidos en las zeolitas con hierro son muy superiores a los obtenidos por la zeolita con los demás metales, sin embargo, el comportamiento de los puntos del gráfico de las isothermas ([Figura 25-d](#)) presenta un comportamiento lineal, por lo que, no se observa un punto de quiebre en la recta, además que los valores de la concentración en el punto de equilibrio (C_e) se encuentran muy alejados del valor de la concentración inicial, el cual es de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que sugiere que la zeolita tiene una mayor capacidad de adsorción que la obtenida por la isoterma de adsorción, para corroborar esto, se escogió a la muestra ZCB_Fe y se decidió incrementar el número de puntos para la elaboración de la isoterma; se tomaron tres puntos más con una concentración inicial máxima de $16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, bajo las mismas condiciones que para la determinación de la primera isoterma.

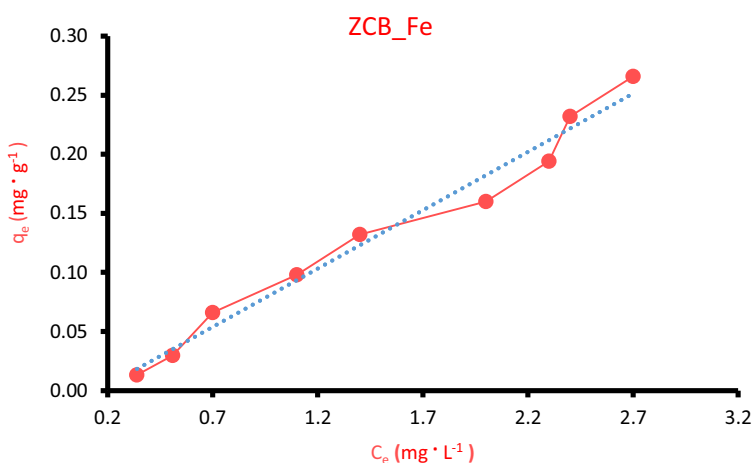


Figura 26. Isoterma de adsorción de zeolita ZCB_Fe

Los resultados obtenidos en la isoterma se presentan en la [Figura 26](#), en la que se puede observar de nuevo que el comportamiento lineal de la curva y en la que se ha obtenido una capacidad máxima de adsorción de $0.27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, alcanzando un 83% de remoción de flúor, siendo ésta, mayor que la obtenida en la isoterma anterior para esta misma zeolita con hierro. Con base en el resultado anterior las zeolitas acondicionadas con hierro son las que presentan la mejor capacidad de adsorción de flúor y podrían ser probadas con concentraciones iniciales mucho más elevadas a $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3.2 Modelos de Adsorción

La isoterma de adsorción es una herramienta muy importante con la cual podemos obtener información tanto de la capacidad de adsorción, así como, del mecanismo de adsorción.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{kq_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e} \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

a) b)

Figura 27. a) Ecuación de Langmuir; b) Ecuación de Freundlich.

Para describir el proceso de adsorción, comúnmente son utilizadas las ecuaciones de Langmuir y Freundlich (Figura 27). Donde C_e es la concentración de equilibrio en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, q_e es la capacidad de adsorción en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, q_{\max} es la capacidad máxima teórica de adsorción, y k es la constante de Langmuir en $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, relacionada con la entalpía de adsorción.

Modelo de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir supone que la adsorción en la superficie del adsorbente da lugar a la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, todos los sitios de la superficie de la partícula del adsorbente tienen la misma probabilidad de ser ocupados y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas (Sandoval-Ibarra, *et al.*, 2015).

La Figura 28 muestra las gráficas obtenidas al aplicar el modelo Langmuir a las isotermas de adsorción de las zeolitas, los valores de los coeficientes de correlación (R^2), muestran que todos los ensayos se ajustan al modelo. Los valores para las constantes de Langmuir que se presentan en la Tabla 7, muestran que la ZCB_Mn tiene un coeficiente de correlación de 0.926 y su capacidad máxima teórica de

Tabla 7. Constantes de la isoterma de Langmuir por adsorción de Flúor.

Constantes de Langmuir			
Zeolita	k ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
ZCB_Ca	-0.068	-0.12	0.989
ZCSF_Ca	-0.066	-0.02	0.977
ZCB_Mn	0.1	0.1	0.989
ZCSF_Mn	-0.053	-0.05	0.935
ZCB_Fe	0.01	3.03	0.926
ZCSF_Fe	-1.94	-0.05	0.865

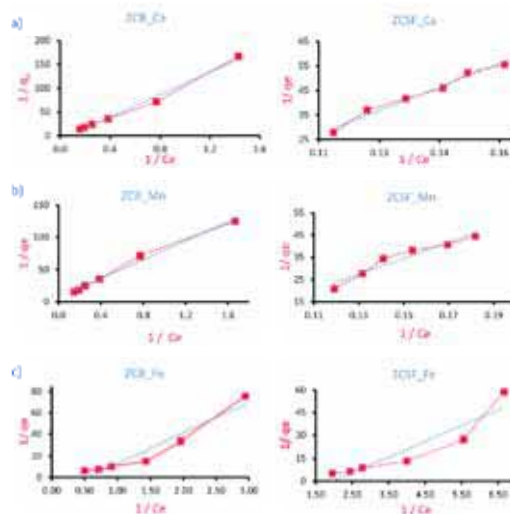


Figura 28. Isotermas de Langmuir: a) Zeolitas con Calcio; b) Zeolitas con Manganese; c) Zeolitas con Hierro.

adsorción es de $3.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, siendo la única muestra que presenta un valor positivo para la capacidad de adsorción, dicha muestra, fue en la cual la isoterma de adsorción se construyó con un número mayor de puntos, como se explicó en la sección pasada. Por otra parte, los resultados para la constante de equilibrio (k), la cual nos indica la afinidad que existe entre el adsorbato y el adsorbente, sugieren que para nuestras muestras dicha afinidad es baja (Zhang, *et al.*, 2011; Sun, *et al.*, 2011).

Modelo de Freundlich

Por su parte, en el modelo de Freundlich: K_f y n son constantes, relacionadas con la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción (factor de heterogeneidad), este modelo establece que no todos los sitios activos son equivalentes, por lo que la superficie del sólido adsorbente es heterogénea, lo que da lugar a que algunos sitios más sensibles sean ocupados, primero, lo que genera que la adsorción sea cada vez más difícil a medida que los sitios activos se van ocupando, además de que en este modelo no existe un recubrimiento límite, lo que significa que la adsorción se da en multicapa (Domènech y Peral, 2006).

El modelo de Freundlich (Figura 29) también fue aplicado a las isotermas de adsorción al igual que el modelo de Langmuir, el modelo de Freundlich se ajusta bastante bien, como se puede observar en los coeficientes de correlación presentados en la Tabla 8, con este modelo, nuevamente podemos observar que la mejor capacidad de adsorción la presentan las zeolitas acondicionadas con hierro, siendo la zeolita ZCSF_Fe la que tiene la mayor capacidad de

Tabla 8. Constantes de la isoterma de Freundlich por adsorción de Flúor.

Constantes de Freundlich			
Zeolita	n	$K_f (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
ZCB_Ca	0.90	0.133	0.996
ZCSF_Ca	0.48	0.03	0.959
ZCB_Mn	1.03	0.14	0.997
ZCSF_Mn	0.59	0.05	0.912
ZCB_Fe	1.01	0.35	0.976
ZCSF_Fe	0.54	0.89	0.956

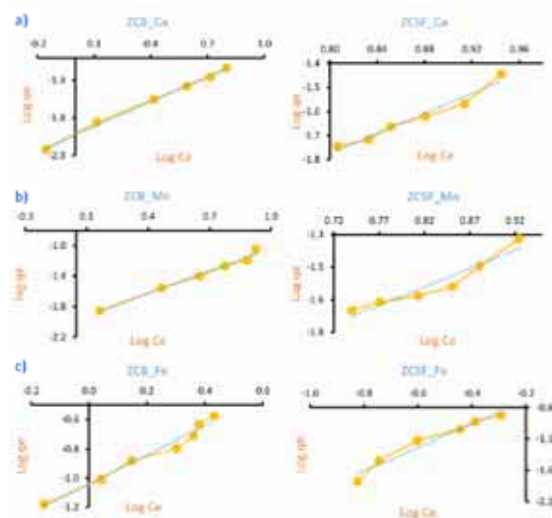


Figura 29. Isotermas de Freundlich: a) Zeolitas con Calcio; b) Zeolitas con Manganese; c) Zeolitas con Hierro.

adsorción con $0.89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Los resultados para los valores de heterogeneidad resultan menores a uno ($n < 1$), esto sugiere que a medida que aumenta la concentración de flúor en el agua, se hace más difícil el fenómeno de sorción, además se considera que la intensidad de adsorción es baja característica de un proceso de fisisorción en la cual las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato se dan por atracciones electrostáticas y es posible la formación de multicapas (Domènech y Peral, 2006; Valencia, 2010; Zhang, *et al.*, 2011; Sun, *et al.*, 2011).

Con base en los resultados anteriores, aunque los dos modelos se ajustan bastante bien, se considera que el modelo de Freundlich, describe mejor el fenómeno de adsorción que se presenta entre los iones flúor en el agua y la superficie de la zeolita, siendo las zeolitas acondicionadas con hierro las que más destacan por su gran capacidad de adsorción.

3.3.3 Sistema de Remoción en Columna

Influencia del pH en el agua

En pruebas preliminares de remoción, las cuales se realizaron con zeolita natural sin acondicionamiento y con agua sintética a una concentración de flúor de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un pH en torno a 6.8; el pH natural del agua no fue un parámetro relevante o determinante para obtener valores positivos de remoción.

Sin embargo, en el caso de las zeolitas acondicionadas, el parámetro de pH, si fue muy importante, ya que de acuerdo con Bahri y Mehmet, (2002) la superficie de la zeolita clinoptilolita adquiere una carga negativa en agua a un pH neutro ($\text{pH} \approx 7$) lo que evitaría la adsorción del ion flúor por tener la misma carga que la zeolita. Las propiedades electrocinéticas de la zeolita como: el punto isoeléctrico (IEP) y los iones determinantes potenciales (PDI), desempeñan un papel importante en la comprensión del mecanismo de adsorción de especies inorgánicas y orgánicas en la interface sólido/solución, por lo que es importante conocer cómo los diferentes acondicionamientos modifican estas propiedades en la zeolita.

En este trabajo, no se determinó el punto isoeléctrico de la zeolita, pero se consideró que el punto isoeléctrico se determina con base en el potencial zeta del material, el cual puede variar en función

del pH, luego entonces, el valor de pH del agua en donde la diferencia de potencial eléctrico se reduce al mínimo, da lugar para los grupos ionizables de una molécula en solución de cargas positivas sea igual al número de cargas negativas.

Como se mencionó, la zeolita clinoptilolita adquiere una carga negativa en el agua a un pH neutro, por lo que el flúor, al ser un ion con carga negativa, no podría ser adsorbido por la zeolita, por ello se realizaron una serie de pruebas con la finalidad de determinar el comportamiento del pH del agua cuando se encuentra en contacto con la zeolita natural y con los diferentes materiales adsorbentes (zeolitas acondicionadas) y para conocer el valor de pH en el agua en el cual sería posible la adsorción.

Se puso en contacto, tanto la zeolita natural como las zeolitas acondicionadas con sodio, calcio y manganeso, con agua desionizada a pH = 6.5, y se procedió a medir la variación del pH del agua cuando se puso en contacto con la zeolita por un periodo de 10 minutos, la [Figura 30](#) nos muestra los resultados obtenidos.

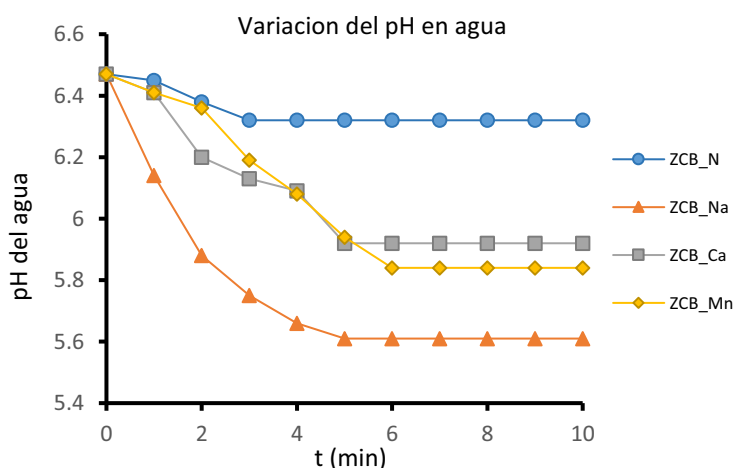


Figura 30. Variación del pH en el agua desionizada al contacto con las zeolitas

En el caso de la zeolita natural el valor de pH descendió a 6.3 en los tres primeros minutos, después de este tiempo, el valor permaneció constante. Para la zeolita acondicionada con sodio, el valor de pH fue de 5.6 y se alcanzó en un tiempo de cinco minutos. Para la zeolita acondicionada con calcio y

manganeso, ambas alcanzaron un valor de pH estable después de seis minutos, con valores de 5.9 y 5.8 respectivamente. Los resultados sugieren que el acondicionamiento con cada metal, acidifica el agua al estar en contacto con la zeolita, por lo que ésta carga será negativa en esos valores de pH, y por lo tanto la atracción de especies químicas con carga positiva se facilita.

El flúor es un anión, es decir es un ion con carga negativa, por lo que no sería posible la atracción electrostática con la superficie de la zeolita, por tal motivo se realizó el ajuste del pH para el agua contaminada con flúor antes del proceso de adsorción.

Tabla 9. Porcentajes de remoción en función del pH

pH _i	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _f (mg·L ⁻¹)	Adsorción (mg·L ⁻¹)	% Remoción	(mg F/g)	pH _f
6.0	10	6.0	4.0	40	0.04	8.9
5.5	10	5.9	4.1	41	0.041	6.6
5.0	10	5.5	4.5	45	0.045	6.2
4.0	10	5.4	4.6	46	0.046	5.8

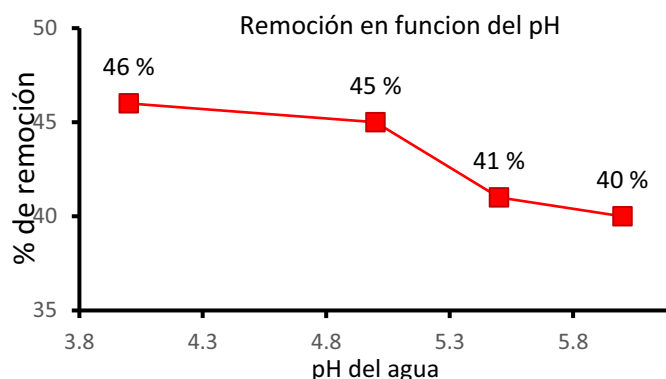


Figura 31. Remoción de flúor en función del pH del agua.

En la [Tabla 9](#) se muestran los resultados obtenidos de remoción cuando se varía el valor del pH del agua; como los valores de pH para la zeolita con calcio y manganeso se encuentran alrededor de ≈ 6.0 , el pH del agua se ajustó a valores de 4.0, 5.0, 5.5 y 6.0.

Los resultados obtenidos, se ven en la [Figura 31](#), señalan que a menores valores de pH en el agua, mayor son los porcentajes de remoción obtenidos. Sin embargo, esto también genera que el pH del agua se vea modificado al final del tratamiento, considerando que el agua de consumo humano debe tener valores cercanos a un pH neutro, los ajustes de pH para el agua antes del tratamiento tendrían

que ser, según los resultados obtenidos, entre 5.0 – 5.5, ya que en estas condiciones los porcentajes de remoción serían cercanos al 45% y el agua a la salida del tratamiento tendría un pH de entre 6.2– 6.6, el cual es un valor aceptable en agua de consumo humano. Con base en lo anterior, se decidió que el agua contaminada con flúor debería tener un pH=5.0 antes de entrar a la columna para el tratamiento de adsorción, y que las especies químicas más recomendables para realizar el acondicionamiento a las zeolitas son los nitratos de calcio, manganeso y hierro.

Columna de flujo descendente

Los primeros resultados obtenidos en el proceso de remoción de flúor corresponden a los realizados en el sistema de columna de flujo descendente, en este sistema se utilizó un lecho fijo de adsorbente de 3 g de zeolita y 30 mL de agua contaminada con flúor con concentraciones de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para todos los experimentos se utilizó un tiempo de contacto de 24 h entre el agua y la zeolita dentro de la columna. La configuración del sistema de remoción de iones flúor con la columna de flujo descendente se puede observar en la [Figura 32](#).

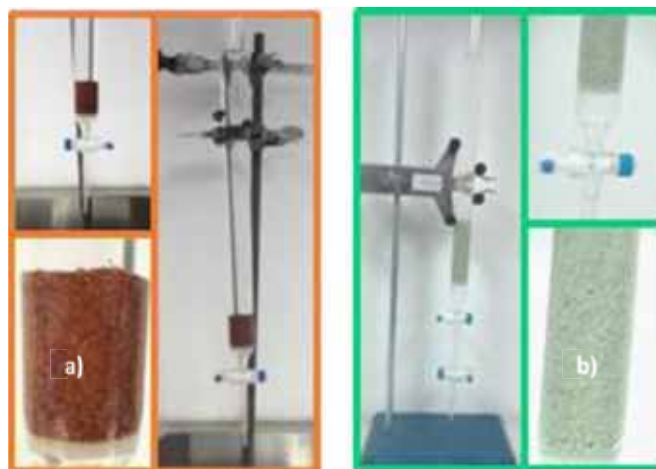


Figura 32. Imágenes del Sistema columna de flujo descendente, a) Columna con lecho de zeolita con Hierro, b) Columna con lecho de zeolita con Calcio o Manganeso.

Remoción de flúor con zeolitas naturales

Los resultados del proceso de adsorción del ion flúor por las zeolitas en su estado natural, se presentan en la [Tabla 10](#), estos resultados demostraron que la zeolita ZCB obtuvo resultados positivos al conseguir una remoción del 13% de la concentración inicial de flúor presente en el agua,

la cual fue de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, por lo que la remoción obtenida fue de 0.002 miligramos de flúor por gramo de zeolita y 0.013 miligramos de flúor por gramo de zeolita respectivamente. Por su parte, la zeolita ZCSF de Guanajuato en su estado natural, no presento resultados positivos en cuanto a la remoción, puesto que no ha sido capaz de disminuir la concentración de flúor en el agua.

Tabla 10. Remoción de flúor por zeolitas naturales

Muestra	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	mg F ⁻ /g Z
ZCB	1.5	1.3	0.2	13	0.002
ZCB	10	8.7	1.3	13	0.013
ZCSF	1.5	1.5	0.0	0.0	0.0
ZCSF	10	10	0.0	0.0	0.0

Con base en los resultados de la [Tabla 10](#) se observa claramente que la zeolita de Oaxaca en su estado natural, tiene la capacidad de adsorber parte de la concentración inicial de flúor presente en el agua, esto sugiere que esta zeolita natural, al realizarle un acondicionamiento con calcio, manganeso o hierro aumentaría su capacidad de remoción del ion.

Remoción de flúor con zeolitas acondicionadas con calcio

El primer acondicionamiento que se realizó a las zeolitas fue con calcio y fue realizado a la ZCB, para ello, se probaron dos métodos para el acondicionamiento y dos precursores de calcio: CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Los primeros resultados obtenidos en el proceso de adsorción con zeolitas acondicionadas se presentan en la [Tabla 11](#), los resultados demostraron que la zeolita acondicionada con CaCl_2 no fue capaz de remover flúor en el agua, sin embargo, el material preparado con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, tanto por el método de intercambio iónico como por el método de impregnación, sí fue capaz de remover el flúor, obteniendo un 46% de eliminación de la concentración inicial, cuando se usó el método de

Tabla 11. Porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con calcio.

Muestra	Método Acondicionamiento		C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	mg F ⁻ /g Z
ZCB_Ca	Inter. Iónico	CaCl_2	1.5	1.5	0.0	0.0	0.0
	Inter. Iónico	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1.5	0.7	0.8	46	0.008
	Impregnación	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1.5	0.9	0.6	40	0.006
	Inter. Iónico	CaCl_2^*	1.5	0.9	0.6	40	0.006

intercambio iónico para depositar el calcio y la remoción fue de 0.008 miligramos de flúor por gramo de zeolita acondicionada. El material acondicionado con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ por el método de impregnación, logró una eliminación del 40%, teniendo una remoción de 0.006 miligramos de flúor por gramo de zeolita, según estos resultados la técnica de acondicionamiento utilizado no afecta de forma significativa a la remoción.

Se realizó una modificación al proceso de acondicionamiento de intercambio iónico con CaCl_2 (*) ajustando el pH de la solución de intercambio (pH=4), emulando el procedimiento realizado para el intercambio con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, con esta pequeña modificación al procedimiento de acondicionamiento, la zeolita ZCB_Ca obtuvo una remoción del 40% de la concentración inicial, igualando el porcentaje de remoción que se obtuvo con el acondicionamiento por impregnación, con este resultado se puede considerar que la especie química utilizada para el acondicionamiento no condiciona los resultados de remoción, pero en contraste, las condiciones en el método de acondicionamiento si lo hace. De forma general, la mejor remoción se obtuvo con la zeolita acondicionada por el método de intercambio iónico con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para una concentración inicial de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de flúor en el agua.

Para el proceso de remoción en concentración de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se utilizó únicamente la zeolita que fue acondicionada a través de intercambio iónico, esto porque la zeolita acondicionada por este método logró obtener el mejor porcentaje de remoción en concentraciones bajas. En la [Tabla 12](#) se presentan los resultados de remoción obtenidos por la ZCB acondicionado con CaCl_2 el cual redujo la concentración inicial un 27% obteniendo una remoción de 0.027 miligramos de flúor por gramo de zeolita y con el acondicionado con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de manera muy similar logró una remoción del 28% de la concentración inicial con una remoción de 0.028 miligramos de flúor por gramo de zeolita.

Tabla 12. Porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con calcio en concentraciones altas

Muestra	Método Acondicionamiento		C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	mg F/g Z
ZCB_Ca	Intercambio Iónico	CaCl_2	10	7.3	2.7	27	0.027
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	10	7.2	2.8	28	0.028

Los resultados obtenidos señalan que para la zeolita ZCB acondicionada con calcio, al igual que en la sección anterior, el método de acondicionamiento que confiere mejores condiciones para la

remoción de flúor en el agua y, por consiguiente, obtiene mejores resultados de remoción es el intercambio iónico con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Por otro lado la especie química usada en solución para el intercambio iónico que proporcionó mejores resultados fue el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ que además, tiene la ventaja de que se usa en menor cantidad de reactivo que el CaCl_2 , y el proceso de acondicionamiento resulta ser más simple y requiere de menor cantidad de agua en el acondicionamiento del material, comparado con el acondicionado con CaCl_2 que necesita mayor cantidad, puesto que el material debe ser lavado hasta eliminar la mayor cantidad de cloruros residuales, lo que hace que el método de intercambio iónico sea más sustentable.

Una vez determinado el método de acondicionamiento y la especie química que resulta mejor para el acondicionamiento de la zeolita, se realizó dicho acondicionamiento a la zeolita ZCSF. La [Tabla 13](#) nos muestra los resultados del porcentaje de remoción obtenidos por esta zeolita, los miligramos de flúor adsorbidos por gramo de zeolita en bajas y altas concentraciones, en donde, para concentraciones bajas de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la cantidad adsorbida fue de 0.002 mg F^- por g de zeolita, que representa un porcentaje de remoción del 13%, igualando el porcentaje de remoción de la zeolita ZCB (sin acondicionamiento).

En concentraciones altas de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la ZCSF_Ca logró adsorber 0.018 mg F^- por g de zeolita, lo cual resulta en un 18% de remoción de la concentración inicial, este resultado es un 10% menor al porcentaje obtenido por su homóloga ZCB_Ca, para la misma concentración y apenas un 5% mayor a la remoción que presenta la zeolita ZCB.

Tabla 13. Porcentaje de remoción de la zeolita de San Francisco con calcio

Muestra	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	mg F ⁻ /g Z
ZCSF_Ca	1.5	1.3	0.2	13	0.002
	10	8.2	1.8	18	0.018

En resumen, el acondicionamiento con calcio realizado a las zeolitas, tanto de Oaxaca como de la mina de San Francisco, incrementa la capacidad inherente que tienen las zeolitas para la remoción

de flúor en agua. El porcentaje de remoción fue mayor para las zeolitas acondicionadas cuando el agua contenía concentraciones altas de flúor.

Tabla 14. Incremento en la capacidad de remoción entre las diferentes zeolitas

Zeolita	C ₀ (mg·L ⁻¹)	Adsorción mg F ⁻ /g Z		
		Natural	Acondicionada con Calcio	Incremento
ZCB	1.5	0.002	0.008	0.006
	10	0.013	0.028	0.015
ZCSF	1.5	0.0	0.002	0.002
	10	0.0	0.018	0.018

Al comparar, en la [Tabla 14](#), el incremento de la capacidad de remoción de las dos zeolitas en su estado natural y posterior al acondicionamiento con calcio, la zeolita de San Francisco obtuvo el mayor incremento en dicha capacidad de remoción puesto que de forma natural, esta capacidad era de cero y después del acondicionamiento obtuvo una capacidad de 0.018 mg F⁻/g Z.

Por su parte la zeolita de Oaxaca que desde un inicio presentó capacidad para la remoción de flúor, esta zeolita, incrementó cuatro veces la capacidad de remoción en concentraciones bajas, esto después del acondicionamiento con calcio y un incremento de más del doble en concentraciones altas, por lo que la mayor remoción de flúor se obtiene con esta zeolita. No obstante, ninguna de las dos zeolitas acondicionadas con calcio logró disminuir la concentración de 10 mg·L⁻¹ a niveles por debajo o cercanos a lo establecido en la normatividad mexicana, el cual es de 1.5 mg·L⁻¹.

Remoción de flúor con zeolitas acondicionadas con manganeso

Para los experimentos de remoción de flúor en agua con zeolitas acondicionadas con manganeso se probaron los métodos de impregnación e intercambio iónico con Mn(NO₃)₂, para corroborar si el comportamiento es el mismo que el obtenido en el acondicionamiento con calcio, las condiciones

Tabla 15. Porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con manganeso

Muestra	Método Acondicionamiento	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _f (mg·L ⁻¹)	Adsorción (mg·L ⁻¹)	% Remoción	mg F ⁻ /g Z
ZCB_Mn	Inter. Iónico	1.5	0.2	1.3	86	0.013
	Impregnación	1.5	0.4	1.1	73	0.011

de operación fueron idénticas a los utilizados en el apartado anterior en cuanto al tipo de columna, cantidad de zeolita utilizada, volumen de agua tratado y tiempo de contacto.

La zeolita acondicionada con manganeso (ZCB_Mn) presentó los porcentajes de remoción mostrados en la [Tabla 15](#), en ella se observa que, para concentraciones bajas de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se obtuvo una remoción de 86% con respecto a la concentración inicial para el material acondicionado por intercambio iónico, teniendo una adsorción de 0.013 miligramos de flúor por gramo de zeolita. Para el material acondicionado por impregnación, la remoción que se obtuvo fue del 73% presentando una adsorción de 0.011 miligramos de flúor por gramo de zeolita.

De igual manera que en el acondicionamiento con calcio, el acondicionamiento con manganeso por intercambio iónico genera condiciones más favorables para la remoción de flúor, la diferencia en el porcentaje de remoción entre un método de acondicionamiento y el otro, fue del 13%, el cual, es mayor al obtenido en el acondicionamiento con calcio, en donde la diferencia entre los métodos de acondicionamiento fue apenas del 6%.

Los porcentajes de remoción obtenidos con la zeolita acondicionada con manganeso, son muy superiores a los del acondicionamiento con calcio, siendo de un 86% con la zeolita acondicionada por intercambio iónico y de un 73% para la zeolita acondicionada por impregnación. Esto representa un incremento entre el 30% – 40% en comparación al porcentaje de remoción obtenido con la zeolita acondicionada con calcio.

Al tener una mayor remoción con el material acondicionado por intercambio iónico en concentraciones bajas, se probó en el proceso de remoción a concentraciones altas $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obteniendo una remoción de 45 % de la concentración inicial, lo que representa la cantidad de 0.0135 miligramos de flúor por gramo de zeolita, ver [Tabla 16](#).

Tabla 16. Porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con manganeso en concentraciones altas

Muestra	Método Acondicionamiento		C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	mg F/g Z
ZCB_Mn	Inter. Iónico	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	10	5.5	4.5	45	0.0135

En comparación con el calcio, que obtuvo un 28% de remoción en concentraciones altas, la zeolita acondicionada con manganeso obtuvo un 9% más de remoción. Al igual que en concentraciones bajas, los resultados en concentraciones alta se obtuvieron mejores porcentajes de remoción con el acondicionamiento con manganeso, sin embargo, el incremento es más considerable para la remoción en concentraciones bajas.

Para las zeolitas acondicionadas con manganeso, los resultados mostraron que, al igual que con el calcio, resultó mejor el método de acondicionamiento por intercambio iónico puesto que tuvo mayor porcentaje de remoción la zeolita acondicionada tanto en concentraciones bajas como altas.

Por tal motivo, la zeolita ZCSF fue acondicionada con manganeso bajo el método de intercambio iónico. Los resultados de remoción obtenidos con esta zeolita se presentan en la [Tabla 17](#), en dicha tabla se puede observar que en concentraciones bajas, el porcentaje de remoción obtenido por la zeolita de San Francisco acondicionada con manganeso (ZCSF_Mn) es muy inferior al obtenido por su homóloga, siendo apenas de un 20%. En concentraciones altas, el porcentaje de remoción es del 17%, lo que significa que es un 20% inferior al obtenido por la zeolita de Oaxaca con el mismo acondicionamiento. Por otra parte, en general los porcentajes de remoción obtenidos con el acondicionamiento con manganeso para esta zeolita son apenas un poco mayores que los obtenidos con el acondicionamiento con calcio.

Tabla 17. Porcentaje de remoción para la zeolita de San Francisco con manganeso

Muestra	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	mg F-/g Z
ZCSF_Mn	1.5	1.2	0.3	20	0.003
	10	8.3	1.7	17	0.017

En resumen, al igual que en el acondicionamiento con calcio, los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron con la zeolita de Oaxaca, destacando los obtenidos en concentraciones bajas. Los resultados de remoción para la zeolita de la mina de San Francisco acondicionada con manganeso son muy parecidos a los obtenidos con el acondicionamiento con calcio, siendo estos últimos solo un poco inferiores.

La diferencia en el porcentaje de remoción entre las zeolitas con manganeso es más notoria en concentraciones bajas puesto que la zeolita de Oaxaca obtiene más de un 60% de remoción en comparación a su homóloga de la mina de San Francisco. Sin embargo, los resultados de remoción obtenidos con las zeolitas acondicionadas con manganeso son mejores que los obtenidos, con las zeolitas acondicionadas con calcio y lógicamente son mayores a los obtenidos en estado natural.

Tabla 18. Incremento en la capacidad de remoción entre las diferentes zeolitas.

Zeolita	C ₀ (mg·L ⁻¹)	Adsorción mg F/g Z		
		Natural	Acondicionada con Calcio	Acondicionada con Manganeso
ZCB	1.5	0.002	0.008	0.013
	10	0.013	0.028	0.037
ZCSF	1.5	0.0	0.002	0.003
	10	0.0	0.018	0.017

En la [Tabla 18](#) se puede observar como fue el incremento de la masa de flúor adsorbido en la zeolita, y aunque las zeolitas acondicionadas con manganeso tienen el mayor incremento, no han podido disminuir la concentración inicial de 10 mg·L⁻¹ por debajo del límite normativo mexicano.

Vida útil (Número de Ciclos)

El estudio de la vida útil del material adsorbente, se determinó sólo para la zeolita de Oaxaca acondicionada con manganeso, porque fue la que obtuvo hasta este punto, el mejor porcentaje de remoción. Se precedió a determinar por cuántos ciclos se mantienen los valores de remoción (punto de equilibrio), además de determinar en qué punto resulta conveniente seguir utilizando el mismo lecho de zeolita (saturación del material adsorbente).

En la [Figura 33](#), se puede observar la variación del porcentaje de remoción con la zeolita acondicionada con manganeso (ZCB_Mn) basados en los datos obtenidos, los cuales se presentan en la [Tabla 19](#). Estos resultados se obtuvieron al pasar ciclos consecutivos de agua contaminada por la columna con el lecho de zeolita y determinando así, los porcentajes de remoción en cada ciclo, en el gráfico podemos ver como el porcentaje de remoción disminuye con cada ciclo, en los dos primeros ciclos la remoción se mantiene en valores muy similares de 45% y 42%, sin embargo, a partir del tercer ciclo desciende la remoción a poco menos que la mitad de lo obtenido en el primer

ciclo, a partir del quinto ciclo, la remoción disminuye a valores muy bajos, con lo cual, la remoción de flúor, al noveno y último ciclo apenas logra remover el 7%, después de este punto la zeolita ya no remueve nada de los iones de flúor presentes en el agua, por lo que se considera que ha llegado a su punto de saturación. En total, la zeolita ZCB_Mn fue capaz de adsorber 0.169 mg F⁻/g Z, pero sólo en los primeros cuatro ciclos se obtienen valores de remoción considerables, ya que después del sexto ciclo los porcentajes de remoción resultan muy bajos.

Tabla 19. Porcentaje de remoción en ciclos consecutivos.

# Ciclos	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _f (mg·L ⁻¹)	Adsorción (mg·L ⁻¹)	% Remoción	mg F ⁻ / g Z
1	10	5.5	4.5	45	0.045
2	10	5.8	4.2	42	0.042
3	10	8.2	1.8	18	0.018
4	10	8.3	1.7	17	0.017
5	10	8.7	1.3	13	0.013
6	10	9.0	1	10	0.01
7	10	9.0	1	10	0.01
8	10	9.3	0.7	7	0.007
9	10	9.3	0.7	7	0.007

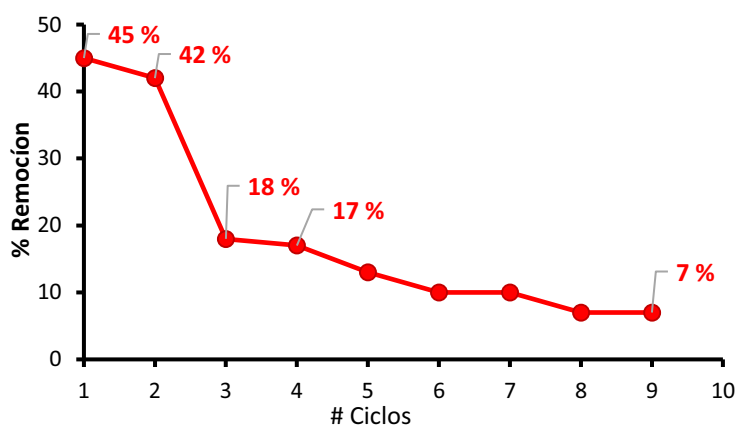


Figura 33. Punto de saturación para la ZCB_Mn

Una vez llegado al punto de saturación de la zeolita, se le hizo pasar agua limpia para determinar si después de llegar al punto máximo de adsorción, la zeolita es capaz de retener todo el flúor adsorbido, sin embargo el resultado no fue positivo, puesto que después de poner en contacto a la zeolita saturada con agua desionizada, la concentración de flúor en el agua de lavado, fue de 1 mg·L⁻¹; sin embargo, esta concentración no es mayor a la establecida en la normatividad mexicana para

agua de consumo humano y es insignificante al total de la concentración adsorbida por la zeolita, la cual fue de $16.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Remoción de flúor con zeolitas acondicionadas con hierro

Es importante remarcar que, para el acondicionamiento con hierro realizado a las zeolitas, a diferencia de los acondicionamientos anteriores con calcio o manganeso, se utilizó exclusivamente el método de impregnación para realizar dicho acondicionamiento, y se mantuvieron las condiciones de operación idénticas que las utilizadas en las secciones anteriores.

La [Tabla 20](#) muestra los resultados de eliminación del contaminante con las zeolitas acondicionadas con hierro (ZCB_Fe y ZCSF_Fe), en este caso se obtuvieron porcentajes de remoción muy superiores a los obtenidos con las otras especies (Ca o Mn). Tanto para agua, con concentraciones bajas de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o concentraciones altas de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la remoción de flúor resultó muy eficaz. Con la zeolita ZCB_Fe se obtuvo un 73% de remoción en concentraciones bajas y un 98% para altas concentraciones de contaminante, lo que representa 0.011 mg F/g Z y 0.098 mg F/g Z respectivamente.

Tabla 20. Porcentaje de remoción para la zeolita acondicionada con hierro

Muestra	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	mg F/g Z
ZCB_Fe	1.5	0.4	1.1	73	0.011
	10	0.2	9.8	98	0.098
ZCSF_Fe	1.5	0.2	1.3	86	0.013
	10	0.5	9.5	95	0.095

Por su parte, la zeolita ZCSF_Fe disminuyó el 86% del flúor que contenía el agua de baja concentración y logró remover hasta un 95% para el agua con alta concentración. La ZCB_Fe, no logró tener un porcentaje de remoción mayor al obtenido con el acondicionamiento con manganeso, el cual fue de 86% para agua con una concentración de flúor de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sin embargo, para el agua con una concentración inicial de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ obtuvo un 50% más de remoción que la zeolita con manganeso, logrando reducir la concentración de flúor muy por debajo del límite establecido en la norma NOM-127-SSA1-1994, dejando a dicha concentración en niveles de $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Del mismo

modo, la zeolita ZCSF_Fe superó a la zeolita acondicionada con manganeso (ZCSF_Mn) obteniendo un 78% más de remoción en agua con altas concentraciones y un 66% más de remoción para agua con baja concentración. Esto significa que la concentración de flúor presente en el agua después de haber pasado por la columna fue $\leq 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En este caso, las zeolitas con hierro incrementaron sustancialmente sus porcentajes de remoción, ambas zeolitas tanto la ZCB_Fe y ZCSF_Fe han logrado disminuir la concentración inicial de flúor de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a valores de $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente; en la [Figura 34](#) se puede observar el incremento del porcentaje de remoción de la zeolita con cada uno de los acondicionamientos, el incremento más drástico se presentó en el acondicionamiento con hierro en concentraciones altas pues los porcentajes de remoción obtenidos no se comparan con los obtenidos con los otros metales, en concentraciones bajas la ZCB presentó los mejores resultados en cada acondicionamiento excepto con el hierro, en donde el acondicionamiento con este metal incrementa drásticamente el porcentaje de remoción.

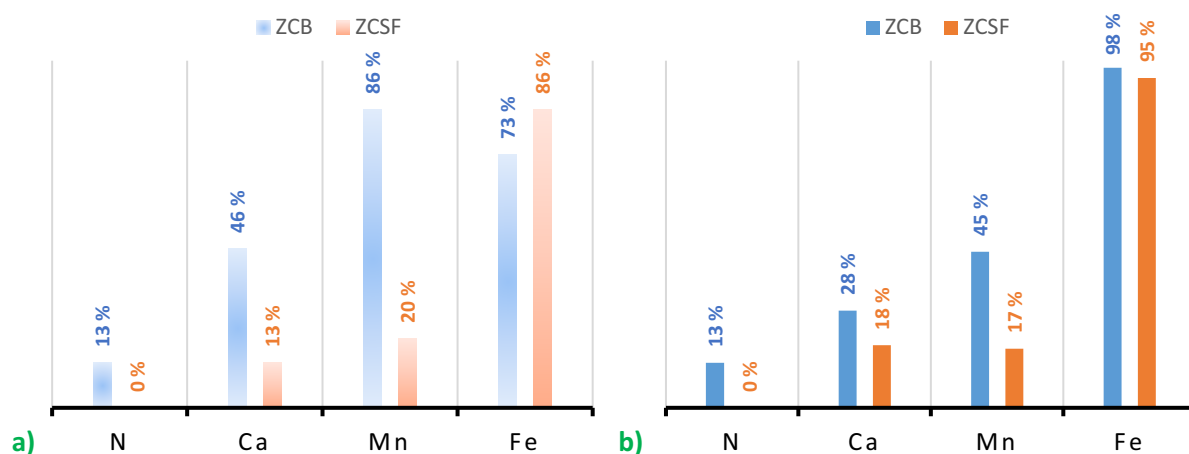


Figura 34. Incremento en el porcentaje de remoción para las zeolitas: **a)** En concentraciones bajas de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; **b)** En concentraciones altas de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Sistema de columna de flujo ascendente

Tomando en cuenta los resultados de remoción obtenidos con la columna de flujo descendente, se decidió usar en el sistema de flujo ascendente, sólo las zeolitas que presentaron los mayores porcentajes de remoción, esto significa que exclusivamente las zeolitas ZCB y ZCSF acondicionadas con hierro y la zeolita ZCB_Ca y ZCB_Mn, fueron las seleccionadas para el sistema en columna de

flujo ascendente. La característica principal de este sistema, es que el flujo de agua pasa a través de la columna de manera constante, por lo que, el parámetro de mayor importancia fue la velocidad de salida del agua, ya que, a menor velocidad, mayor fue el tiempo de contacto entre la zeolita y el agua contaminada. En el sistema de flujo descendente se observó que, aunque la zeolita fue tamizada con una malla N°16 y el tamaño de partículas es en promedio de 1.19 mm existe una variación en el tamaño de partícula (dado que pueden existir granos con tamaños menores). Otro factor es, que todos los granos de zeolita no son esféricos estrictamente hablando, sino que poseen una geometría irregular, tanto la irregularidad en las partículas, como la variación en el tamaño de las partículas de zeolita, generan que la macroporosidad dentro de la columna no sea uniforme. Una macroporosidad homogénea promedio dentro de la columna resulta óptima para el sistema de adsorción, de no ser así, se podría presentar un fenómeno de canalización, el cual se entiende, como el paso preferencial del agua por zonas específicas del lecho, éste fenómeno causa que el agua no entre en contacto con el 100% del lecho de zeolita por lo que se reduce el porcentaje de remoción que pudiera obtenerse.

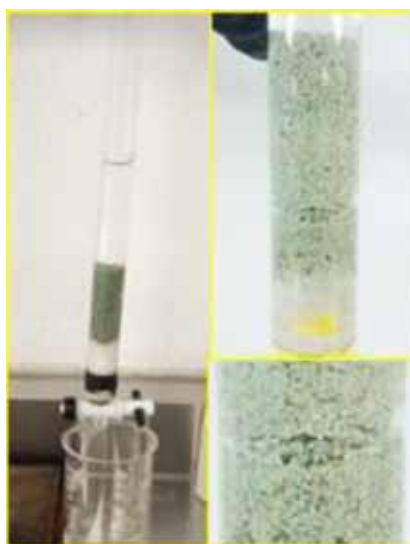


Figura 35. Fenómeno de canalización en la columna de flujo descendente.

En la [Figura 35](#) podemos observar que en la columna de flujo descendente, el empaquetamiento del lecho es muy irregular en una zona muy específica, entre estos espacios en el lecho de zeolita quedan atrapadas burbujas de aire, las cuales al no poder liberarse impiden el paso del agua, dando lugar al

fenómeno de canalización, este fenómeno resulta más común o es más frecuente, entre mayor sea la longitud del lecho dentro de la columna, más denso es el lecho y, a la variación en la forma y el tamaño de partícula, se le suma el empaquetamiento de la zeolita causado por el mismo peso de la zeolita. Con la finalidad de reducir al máximo la probabilidad de la presencia del fenómeno de canalización dentro de la columna y asegurar un porcentaje de remoción óptimo, se utilizó un sistema de columna de flujo ascendente, ya que en esta configuración el 100% del lecho de zeolita está en contacto con el agua contaminada y se evitan los fenómenos antes descritos.

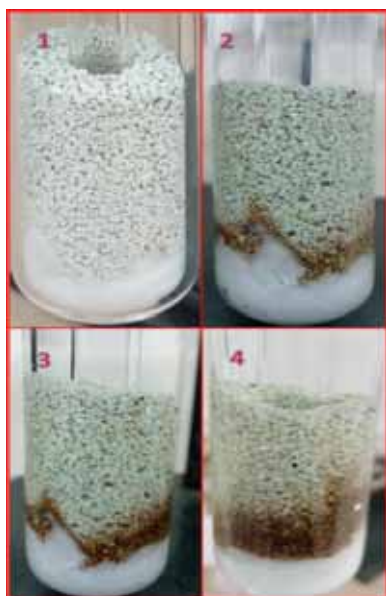


Figura 37. Saturación de la zeolita ZCB_Mn durante el proceso de adsorción en el sistema ascendente.

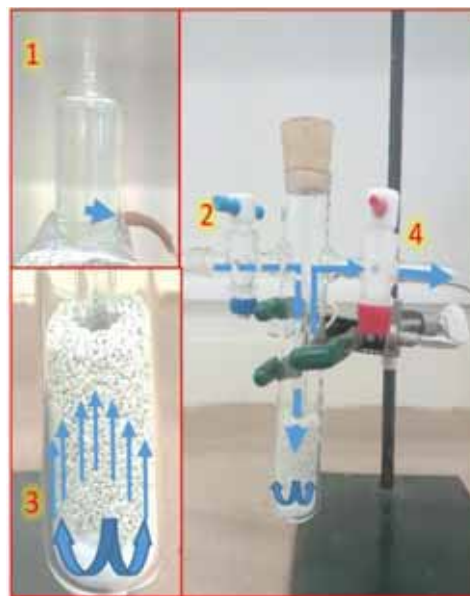


Figura 37. Configuración del sistema de columna de flujo ascendente.

En la [Figura 37](#) se presenta la configuración de éste sistema de columna: contenedor de agua contaminada (punto 1), la cual pasa al tubo concéntrico que llega hasta la base dentro de la columna (punto 2), el flujo de agua se dirige desde la base de la columna hacia arriba pasando a través del lecho de zeolita como se marca en el punto 3, finalmente una vez que el agua atravesó el lecho de zeolita sale por la parte superior de la columna marcado en el punto 4.

En la [Tabla 21](#) se presentan los porcentajes de remoción obtenidos con la columna de flujo ascendente, el porcentaje de remoción con un lecho de 10 g de zeolita acondicionada con calcio, la cual trató un volumen de 100 mL de agua contaminada en un periodo de 24 h, fue del 41%, en

segundo lugar, se encuentra la zeolita acondicionada con manganeso con un porcentaje de remoción del 13% y un volumen tratado de 150 mL, las velocidades de salida del efluente fueron $0.07 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para los lechos con ZCB_Fe y ZCSF_Fe se establecieron velocidades de salida para el efluente de $0.27 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $0.34 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, con las cuales los volúmenes tratados fueron de 400 mL y 500 mL respectivamente, después de 24 h los porcentajes de remoción fueron de 98% y 96%, siendo éstos, los mejores resultados obtenidos con respecto a los obtenidos en el sistema de columna anterior (Figura 38).

Tabla 21. Porcentaje de remoción en la columna de flujo ascendente con diferentes zeolitas

Zeolita	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Remoción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	Vol. (mL)	(mg F/g Z)
ZCB_Ca	10	5.9	4.1	41	100	0.041
ZCB_Mn	10	8.7	1.3	13	150	0.0195
ZCB_Fe	10	0.2	9.8	98	400	0.392
ZCSF_Fe	10	0.6	9.4	96	500	0.470

% REMOCIÓN EN COLUMNA ASCENDENTE

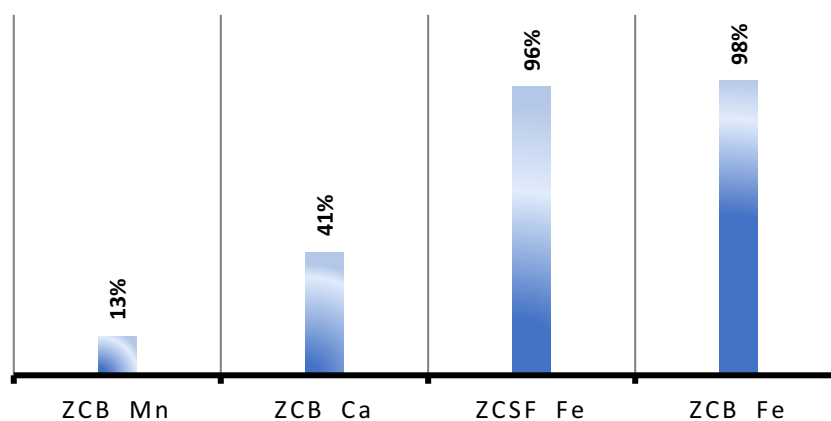


Figura 38. Porcentaje de remoción en columna ascendente.

Es importante señalar que, la velocidad del flujo de salida es determinante, puesto que la velocidad de salida del agua, determina el tiempo de contacto entre la zeolita y el agua contaminada. Para lograr que la velocidad de flujo no fuera un parámetro determinante en cada experimento, se colocó una velocidad de flujo inicial, la cual no fue modificada más que por el descenso en el nivel de agua dentro del contenedor principal, también se estableció un tiempo determinado, después del cual se dejó salir el agua de la columna antes de determinar la concentración de flúor en el efluente.

Vida útil (número de Ciclos)

Teniendo en cuenta las consideraciones tomadas para el sistema de flujo ascendente. Se procedió a determinar la vida útil de la zeolita en el sistema de flujo ascendente, para lo cual se usó la zeolita ZCB_Mn puesto que fue la que se utilizó en el sistema de columna de flujo descendente. La masa de zeolita utilizada para el lecho en la columna fue de 7.4 g y el agua contenía $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de flúor, emulando así las condiciones que se usaron en el sistema de flujo descendente. El volumen total tratado fue de poco más de 400 mL, cada ciclo corresponde a un periodo de 24 h, después del cual, se determinó el volumen del afluente y su concentración final de flúor. Los resultados obtenidos se presentan en la [Tabla 22](#), el porcentaje de remoción del primer ciclo fue del 58% y el segundo fue de 42%, después del segundo ciclo la remoción obtenida fue de poco más del 10%, finalmente después de cinco ciclos, el porcentaje de remoción desciende a valores de solo un 5%.

Tabla 22. Punto de saturación en el sistema de flujo ascendente.

# Ciclos	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción	Vol. (mL)	(mg F/g Z)
1	10	4.2	5.8	58	29	0.0168
2	10	5.8	4.2	42	40	0.0168
3	10	8.8	1.2	12	57	0.0068
4	10	9.0	1.0	10	33	0.0033
5	10	9.5	0.5	5	250	0.0125

Como se observa en la [Figura 39](#), cada ciclo tiene un porcentaje de remoción menor al anterior, así sucesivamente hasta que se llega a un punto donde la remoción se detiene, esto significa que se ha llegado a un punto donde el lecho de zeolita es incapaz de seguir adsorbiendo el flúor. En este sistema se logró obtener un porcentaje de remoción mayor al obtenido en el sistema de columna de flujo descendente, aunque en este sistema se utilizó una mayor cantidad de zeolita para el lecho, también el volumen de agua tratado fue mayor.

Los dos primeros puntos marcados en color verde en la [Figura 39](#), corresponden a los dos primeros ciclos en la columna y son éstos, los que presentan un porcentaje de remoción considerable, puesto que después del segundo ciclo se debe considerar que la remoción de flúor en el agua es muy baja, por lo que sería recomendable cambiar el lecho del material adsorbente dentro de la columna.

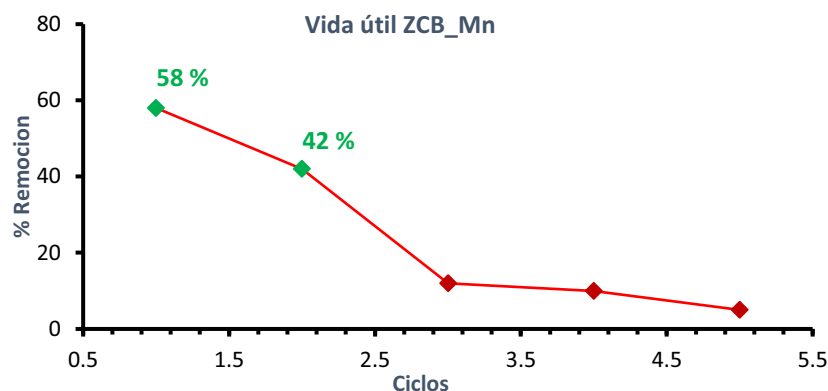


Figura 39. Disminución del porcentaje de remoción por ciclo.

En este sistema de flujo ascendente se llegó a un punto de agotamiento del material adsorbente, en donde el porcentaje de remoción es muy cercano a cero, esto debido a la saturación de la zeolita o a la desactivación del material, esto se puede observar en la [Figura 36](#), el punto (1) muestra el aspecto de la zeolita al inicio del proceso de adsorción, en los puntos (2, 3 y 4) es visible el incremento de la zona que presenta un cambio de coloración de la zeolita, este cambio en la zeolita, comienza en la base del lecho, en donde se inicia el contacto entre el agua y el material adsorbente, el incremento de la zona con cambio de coloración, proporciona información de la fracción del lecho de zeolita que ya ha agotado sus propiedades adsorbentes, a diferencia al sistema de flujo descendente, en este sistema se llegó a un agotamiento del lecho adsorbente con menor cantidad de ciclos, tan sólo en cinco ciclos.

Determinación de flúor adsorbido en la zeolita (Caracterización tras proceso de adsorción)

Se seleccionaron dos de los materiales adsorbentes con los que se obtuvieron los mejores resultados en el proceso de remoción de iones flúor y se realizó un análisis SEM/EDS y Raman para corroborar la presencia del flúor adsorbido por las zeolitas. Las muestras ZCB_Mn y ZCB_Fe utilizadas en el sistema de flujo ascendente fueron seleccionadas para llevar a cabo el análisis elemental, en la [Tabla 23](#) podemos observar el contenido de flúor en porcentaje en peso, la zeolita con manganeso presenta un 0.8%, mientras que la acondicionada con hierro muestra un contenido de 3.31%, esto resulta lógico y concuerda con los datos obtenidos en los experimentos de remoción, puesto que la

zeolita acondicionada con hierro removió una mayor cantidad de flúor del agua. Por otra parte, los resultados del análisis Raman realizados a las muestras de zeolita después de su utilización en el proceso de remoción, se han comparado con el espectro Raman de la sal de flúor que se utilizó para preparar las soluciones, en el espectro se puede observar un pico muy intenso y muy bien definido alrededor de 470 cm^{-1} y uno más pequeño alrededor de 343 cm^{-1} , el pico más intenso es el que se usó de referencia. La presencia de este pico en las muestras analizadas corrobora que el flúor se encuentra adsorbido en la zeolita.

Tabla 23. Composición elemental de la zeolita posterior al proceso de adsorción.

Elemento	ZCB_Mn+F	ZCB_Fe+F
	Porcentaje en peso (%)	
O K	60.27	52.87
Si K	25.63	25.14
Al K	4.68	6.59
Na K	0.79	1.33
Mg K	0.49	0.19
K K	1.12	5.69
Ca K	0.77	0.36
Mn K	0.30	----
Fe K	0.34	4.14
F K	0.80	3.31

En la [Figura 40](#) se muestran los espectros Raman de las zeolitas acondicionadas con hierro y manganeso, estas muestras, al igual que la sal de flúor se analizaron a 780 nm ; en la figura 41, se puede observar que para ambas muestras, el pico de referencia del flúor se encuentra presente, siendo mucho más claro y bien definido en la zeolita con hierro, alrededor de 471.8 cm^{-1} .

En la [Figura 41](#) se presenta una comparación más detallada entre el espectro de la zeolita acondicionada con manganeso y el espectro de referencia del flúor, en esta figura se puede comprobar que el pico característico del flúor aparece en el espectro de la zeolita con manganeso, el pico, aunque se encuentra un poco solapado por el pico correspondiente a la zeolita y la intensidad del mismo es un poco menor, se puede discernir con claridad.

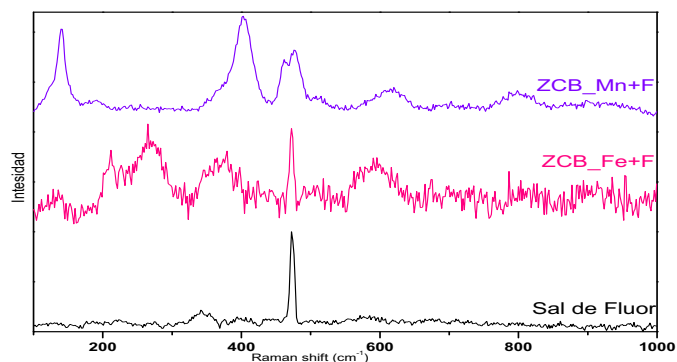


Figura 40. Espectro Raman de la sal de flúor (negro) y espectros de las zeolitas acondicionadas con Hierro (rosa) y Manganese (azul).

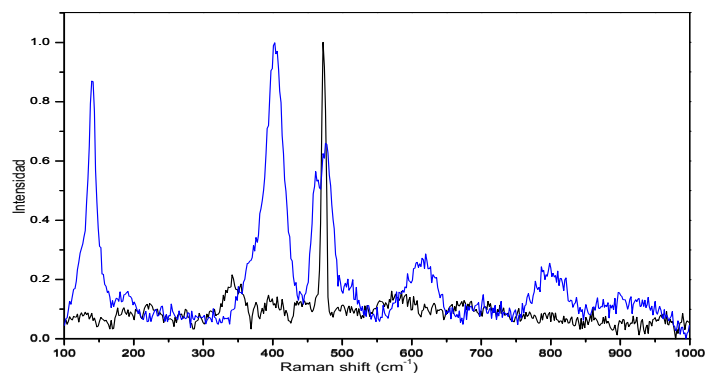


Figura 41. Espectro Raman de la zeolita acondicionada con manganese (azul) y la presencia del pico de referencia del flúor (negro).

3.3.4 Discusión

De forma general, la remoción de flúor presente en el agua ya sea en concentraciones bajas o concentraciones altas, fue posible con el uso de las zeolitas tanto en su estado natural como con todos y cada uno de los acondicionamientos realizados y en los dos sistemas de columnas utilizados.

Tabla 24. Porcentaje de remoción de los materiales en los dos tipos de sistema.

Sistema de Columna	Zeolita	% Remoción
Descendente	ZCB_Ca	28
	ZCB_Mn	45
	ZCB_Fe	98
	ZCSF_Ca	18
	ZCSF_Mn	17
Ascendente	ZCSF_Fe	95
	ZCB_Ca	41
	ZCB_Mn	13
	ZCB_Fe	98
	ZCSF_Fe	96

En la [Tabla 24](#) se observan los porcentajes de remoción obtenidos por cada zeolita y sus acondicionamientos con calcio, hierro o manganeso, para agua contaminada con una concentración de flúor de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, esto para el sistema en columna de flujo ascendente y descendente; en dicha tabla, es evidente que los mejores resultados de remoción se obtuvieron con la zeolita con hierro, la cual, fue la única que logró reducir la concentración inicial por debajo de lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994, la cual establece un límite máximo permisible de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obteniendo porcentajes de remoción mayores al 90% con cualquiera de las zeolitas acondicionadas con hierro en ambos sistemas.

Los resultados obtenidos con las zeolitas acondicionadas con hierro, son comparables a los presentados por Cao, (2014), quien en su trabajo reporto un 95.3% de remoción en una agua con una concentración de flúor de $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en una columna de flujo descendente o, con los resultados presentados por Xu, *et al.*, (2000), quienes introdujeron en la columna un caudal de $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ con una concentración de $4.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y lograron remover el 88.9% de la concentración de flúor.

Los resultados de remoción señalan que el tipo de zeolita que se utilice, ya sea de Oaxaca o de la mina de San Francisco, no es determinante para la remoción del flúor, siempre y cuando la zeolita sea acondicionada con hierro. Aparentemente, parece que la zeolita de Oaxaca (ZCB) resulta más eficaz, pues tiene la capacidad de remover el flúor del agua sin necesidad de que se le realice un acondicionamiento, además que, con cada acondicionamiento el porcentaje de remoción se va incrementado, pero esta ventaja solo se presenta con los acondicionamientos con calcio y manganeso.

Por su parte, la zeolita de la mina de San Francisco (ZCSF) en su estado natural, es incapaz de remover el flúor del agua, pero los acondicionamientos con calcio y manganeso logran conferir dicha capacidad a la zeolita, aunque siempre consiguiendo porcentajes de remoción por debajo de los conseguidos por la zeolita ZCB. No obstante, el acondicionamiento con hierro que se realizó para las dos zeolitas, genero resultados muy parecidos en los porcentajes de remoción, además de que los mejores resultados se obtuvieron cuando se usó las zeolitas con este acondicionamiento.

En los ensayos preliminares, en donde se comparaba el acondicionamiento con calcio por diferentes métodos de acondicionamiento, se determinó que los resultados de remoción resultaron similares para los dos métodos, esto sugiere que el factor determinante para obtener un buen porcentaje de remoción es la especie química con la que se realiza el acondicionamiento.

En cuanto al sistema de columna, con el que se obtuvieron los mejores resultados, resultó ser el de flujo ascendente, cuando se utilizaron las zeolitas ZCB_Fe o ZCSF_Fe para el lecho en la columna, el tiempo de salida del flujo tratado en la columna fue de 24 h, y aunque se llega a el punto de saturación en menor número de ciclos en éste sistema, también se obtiene un mayor porcentaje de remoción y un mayor volumen de agua tratada en el mismo tiempo, que para la columna de flujo descendente.

Para el caso de la columna de flujo descendente, el tiempo de contacto resultó ser importante, puesto que a mayor tiempo de contacto mayor resulta el porcentaje de adsorción, puesto que en éste sistema, el agua permanece dentro de la columna y el contacto entre la zeolita y el agua es constante. Los materiales acondicionados con hierro fueron los mejores para la remoción de flúor en este sistema, el tiempo de contacto fue de 24 h.

3.4 Proceso de remoción de agua natural contaminada con flúor

Para este estudio se recolectaron tres diferentes muestras de agua natural contaminada con iones flúor. Como primer paso, se determinó la concentración de flúor de las muestras de agua natural, la cual proviene de dos pozos de agua subterránea: "Río Blanco" y "El Hornito" en la comunidad de



Figura 42. Pozos de agua natural subterránea, comunidad de Hidalgo Jaltepec: A) "Río Blanco"; B) "El Hornito".

Hidalgo perteneciente Municipio de Magdalena Jaltepec Nochixtlan, (ver [Error! No se encuentra el origen de la referencia.](#)), en la región de la mixteca en el estado de Oaxaca, y una muestra de agua originaria del Lindero, un municipio del estado de Guanajuato.

Las dos muestras de Oaxaca presentaron una concentración de flúor de $3.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, estas muestras de agua fueron tomadas de dos de los pozos que más comúnmente se abastecen los habitantes de la comunidad, mientras que el agua natural del Lindero (Guanajuato), pertenece a la red de distribución de agua potable del municipio y presentó una concentración de $3.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de flúor. Todas las muestras de agua natural rebasan el límite establecido por la norma, las muestras de “El Hornito” y “El Lindero” presentan concentraciones de más del doble del límite que marca la norma. Con base en la disposición de las muestras de agua y de la concentración de fluoruros en ellas, se escogió a la que provenía del pozo “El Hornito” para realizar los experimentos de remoción de la misma.

Tabla 25. Remoción de flúor en agua natural

Zeolita	masa (g)	Vol. (mL)	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% Remoción
ZCB_Ca	3	30	3.8	2.2	1.6	42
ZCB_Mn	3	30	3.8	2.6	1.2	32
ZCB_Fe	3	30	3.8	0.8	3	79
ZCSF_Ca	3	30	3.8	2.6	1.2	32
ZCSF_Mn	3	30	3.8	3.1	0.7	18
ZCSF_Fe	3	30	3.8	0.18	3.62	95

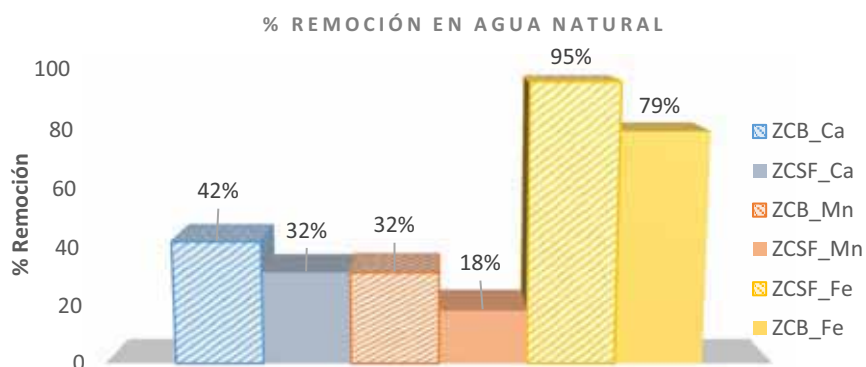


Figura 43. Remoción de flúor en agua natural con zeolitas acondicionadas

La muestra de agua natural se trató con las diferentes zeolitas acondicionadas y también en ambos sistemas de columna, partiendo de la concentración inicial de fluoruros de $3.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; después del

tratamiento solo con las muestras ZCB_Fe y ZCSF_Fe, se disminuyó por debajo del límite normativo como se observa en la [Tabla 25](#), los cuales tuvieron un porcentaje de eliminación del 79% y 95% respectivamente, seguidos del tratamiento con ZCB_Ca, ZCSF_Ca y ZCB_Mn con las que se obtuvieron un 42%, 32% y 32% en la remoción, en el ensayo con la muestra ZCSF_Mn la concentración inicial de flúor del agua que fue tratada apenas disminuyó un 18%, por lo que de los seis tratamientos, sólo dos lograron reducir la concentración a valores por debajo del límite máximo permisible establecido por la norma oficial mexicana.

Como se muestra en la [Figura 43](#), las zeolitas acondicionadas con hierro consiguieron porcentajes de remoción muy superiores a las otras zeolitas acondicionadas, estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos en la sección 3.3.3, esto sugiere que el acondicionamiento con hierro resulta ser el más eficaz para la adsorción de flúor en aguas naturales, al igual que en el agua sintética.

Una ventaja de trabajar con la zeolita acondicionada con hierro, es que el pH del agua a tratar, no se tiene que ajustar a un valor exacto. En la experimentación con agua sintética, el pH se ajustaba a valores de 5 para obtener la mayor adsorción y, aun cuando el pH del agua natural es alrededor de 7.5 no fue necesario ajustarlo para lograr remover el contaminante.

Por otro lado, en el sistema de flujo ascendente con las zeolitas acondicionadas con hierro se obtuvieron buenos resultados de remoción, con la ZCB_Fe se obtuvo un 71% de eliminación y se trató un volumen de 200 mL, por su parte, con la ZCSF_Fe se alcanzó un 94% de remoción a un volumen de agua de 150 mL. Cabe mencionar que, aunque el porcentaje de remoción alcanzado con la zeolita ZCB_Fe fue inferior al obtenido en el sistema de flujo descendente, el volumen de agua tratado en la columna de flujo ascendente fue mucho mayor.

Vida útil (Número de Ciclos)

En la [Figura 44](#) se muestra una comparación entre los resultados obtenidos con las zeolitas con hierro, cuando se incrementa el número de ciclos de tratamiento para el agua. La zeolita ZCSF_Fe soporta cinco ciclos antes de que alcance su máxima capacidad para disminuir la concentración de

flúor y llegue al estándar normativo (punto amarillo en la figura 45) y después de ocho ciclos se logra una disminución de apenas el 24%, tratando un volumen de agua contaminada de 240 mL.

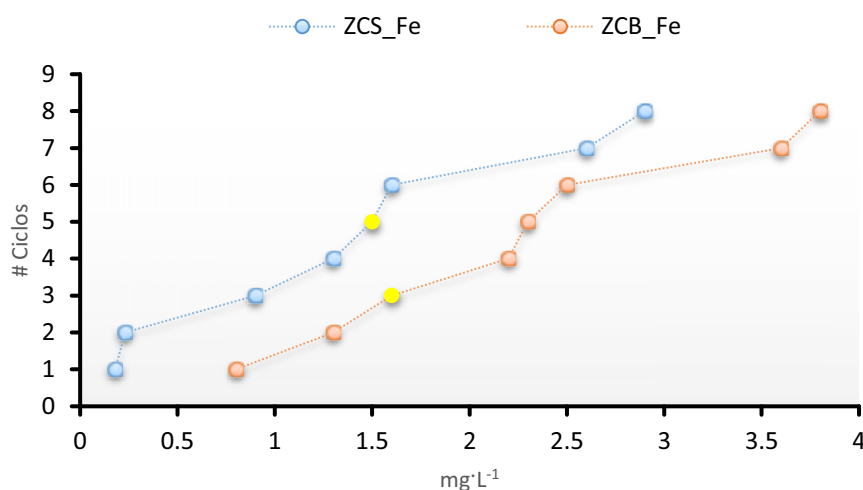


Figura 44. Límite de remoción de flúor para las zeolitas con Hierro

Por su parte la zeolita ZCB_Fe, apenas soporta dos ciclos, puesto que al tercero (punto amarillo en la figura 45) la concentración que se determinó fue de 1.6 mg·L⁻¹, la cual ya rebasa el límite establecido en la norma y después de ocho ciclos, la disminución de la concentración es prácticamente nula.

Influencia del pH

Del mismo modo que en la sección 3.3.3, se determinó la influencia que tiene el pH del agua natural en el porcentaje de remoción; en este caso, los experimentos se realizaron con el agua del estado de Oaxaca, con una concentración de fluoruros de 3.8 mg·L⁻¹ y se utilizó la zeolita ZCB_Mn, ya que en los experimento realizados en la sección 3.3.3, se obtuvieron resultados de remoción muy altos y sin la necesidad de modificar el pH del agua, por lo que se propuso saber si la zeolita acondicionada con manganeso, la cual ocupa el segundo lugar en los mejores porcentajes de remoción, es capaz de incrementar su porcentaje de remoción obtenido en el tratamiento anterior, con 32% de remoción de la concentración inicial.

Como se puede observar en la [Figura 45](#) y en [Tabla 26](#), el pH del agua natural es de 7.68, con el cual se obtiene un porcentaje de remoción de poco más del 23% y de manera consistente, con los resultados obtenidos en la sección 3.3.3, a medida que se disminuye el valor inicial de pH del agua a tratar, el porcentaje de remoción va en aumento.

Tabla 26. Porcentajes de remoción en función del pH del agua natural.

pH _i	C ₀ (mg·L ⁻¹)	C _f (mg·L ⁻¹)	Adsorción (mg·L ⁻¹)	% Remoción	(mg F ⁻ / g Z)	pH _f
7.68	3.8	2.6	0.9	23.6	0.009	8.2
6.0	3.8	1.2	2.3	60.5	0.023	6.18
5.0	3.8	0.6	2.9	76.3	0.029	5.5

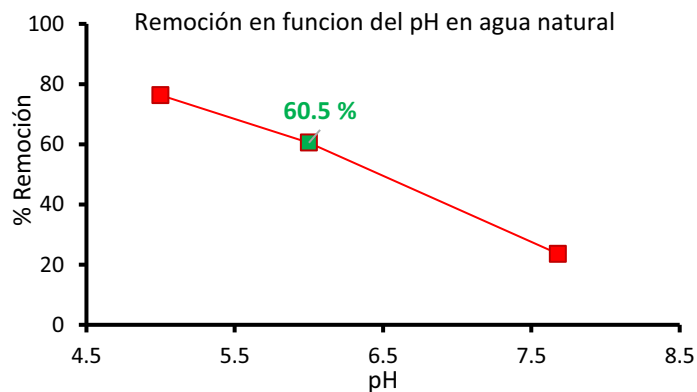


Figura 45. Remoción de flúor en función del pH del agua natural.

Para este caso, cuando el pH del agua se ajusta a valores de 6, antes del tratamiento en la columna se obtienen porcentajes de remoción del 60%, suficiente para disminuir la concentración de flúor por debajo de lo establecido en la normatividad mexicana, obteniendo una concentración final de 1.2 mg·L⁻¹ y un pH de 6.18 los cuales son aceptables en ambos casos.

Aunque los valores de remoción obtenidos no se acercan a los alcanzados por las zeolitas acondicionadas con hierro, la zeolita acondicionada con manganeso puede ser recomendada para usarse en la remoción de fluoruros presentes en agua natural considerando solo un ajuste en el pH del agua natural.

En general, con las zeolitas acondicionadas con hierro se obtuvieron resultados de remoción muy favorables tanto en agua sintética como en agua natural, además que resultan más eficientes ya que

el agua no necesita ajuste de pH. Y es importante resaltar que el sistema de flujo descendente resulta más simple de implementar para el tratamiento del agua contaminada.

3.5 Sugerencia de Disposición de Residuos Generados

La generación de residuos resulta inevitable en cualquier proceso de adsorción, en este caso en particular, una vez que se realizó el proceso de adsorción y que la zeolita llegó al final de su vida útil es necesario disponer de ella de manera adecuada. En algunos casos, los materiales utilizados en los procesos de adsorción son sometidos a procesos de recuperación o reactivación para su posterior utilización, el ejemplo más común sería el carbón activado, o también, con la finalidad de recuperar la sustancia adsorbida por el material, puesto que tiene alguna aplicación en otro proceso o cuenta con valor agregado.

En el caso del flúor que se encuentra adsorbido en la zeolita, al ser un elemento muy abundante en la tierra, disminuye el interés por recuperarlo, por lo que lo más viable sería disponer de la zeolita como residuo; sin embargo, el flúor es considerado una sustancia capaz de generar toxicidad crónica, por lo que se deben establecer las condiciones específicas y óptimas para su disposición como residuo.

Una de las opciones más sencillas que se tienen, sería su disposición con los residuos de construcción, los cuales son depositados como relleno de cimiento en algunas construcciones o como material de co-procesamiento en elaboración de cemento y ladrillo; sin embargo, el problema con esta opción es que la zeolita al contacto con el agua, el flúor se desorbe de ella, como se comprobó en la sección 3.3.3, por lo que esta opción sería viable sólo si el residuo en cuestión se utilizara únicamente en la fabricación de ladrillos, los cuales no tuvieran contacto con el agua, pero una vez fabricado el ladrillo sería casi imposible imponer un uso específico del ladrillo a la hora de su uso en la construcción.

Otra opción que se puede tomar en cuenta, para la correcta disposición del residuo, es la fabricación de vidrio opalescente ([Figura 46](#)) el cual es llamado así, por su aspecto opaco y arremolinado de sus

colores, como la mayoría de los vidrios, las hojas de vidrio opalescente son en un principio una mezcla de polvos secos, dichos polvos están constituidos por óxido de silicio (IV), llamado comúnmente sílice o arena, la cual es el componente principal del vidrio, en combinación con otros minerales como el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y la cal (CaO), los cuales proporcionan la durabilidad y resistencia al vidrio, pero es el flúor el que le da al vidrio su aspecto opaco y los óxidos metálicos añaden el color, todos estos componentes mezclados y sometidos a una temperatura de $\approx 1300\text{ }^\circ\text{C}$ son los necesarios para la fabricación del vidrio opalescente.



Con base a los resultados de caracterización de la zeolita después del proceso de remoción de flúor (sección 3.3.3), sabemos que la zeolita puede ser usada como materia prima en la fabricación de esta clase de vidrio, dado que alberga dentro de su estructura al flúor, que sin duda es el responsable primordial de la apariencia de este tipo de vidrio; con base a lo anterior esta sería la mejor opción para la reutilización de la zeolita, después de ser usada como material adsorbente para la eliminación de fluoruros presentes en el agua de consumo humano.

Conclusiones

- Se logró remover eficientemente iones flúor presentes en muestras de agua natural y sintética, a altas y bajas concentraciones, con el uso de un sistema en columna con un lecho fijo de zeolita natural acondicionada como material adsorbente.
- Los porcentajes de remoción fueron variados y oscilan entre el 13% y el 98% de remoción en agua sintética con una concentración inicial de flúor de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para el caso de muestras de agua con concentraciones de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de flúor, los porcentajes de remoción fueron desde 13% al 86% y en agua natural fueron de entre el 18% y el 95% de la concentración inicial.
- El pH del agua problema, resulta un factor determinante en el proceso de adsorción por las características electrocinéticas que adquiere las zeolitas acondicionadas. Se determinó que un valor de pH para el agua de entre 5.0 a 6.5 resulta adecuado para tener un porcentaje de remoción altamente aceptable.
- El sistema de columna de flujo ascendente resultó más eficaz en el proceso de adsorción, pues este sistema, garantiza que la totalidad del lecho adsorbente dentro de la columna, estará en contacto con el agua contaminada, evitando de esta manera el fenómeno de canalización, siempre y cuando se controle con precisión la velocidad de salida del flujo de agua.
- La columna de flujo descendente tiene menos complicaciones para su utilización, puesto que el agua permanecerá dentro de la columna en contacto con la zeolita un tiempo determinado y la velocidad de salida del flujo no resulta determinante.
- A mayor tiempo de contacto entre la zeolita y el agua dentro de la columna, mayor será el porcentaje de remoción obtenido, sin embargo, para la mayoría de las zeolitas se determinó que el tiempo que se tarda el sistema, en alcanzar el equilibrio en la interface sólido/líquido es de 48 h, después de las cuales el proceso de adsorción se detendrá.
- De las dos zeolitas naturales que se utilizaron, aunque son del tipo clinoptilolita y la composición elemental es similar, solo la que proviene del yacimiento “Las Crucecitas” en el municipio de Etla Oaxaca, cuenta con una capacidad intrínseca para la adsorción del flúor. Esto muy probablemente por el contenido de hierro que posee de forma natural, pues en

comparación con la zeolita de la mina de San Francisco, ésta posee hasta tres veces más hierro que la oriunda de Guanajuato.

- Se determinó que la concentración de flúor en el agua natural de la comunidad de Hidalgo Jaltepec Nochixtlan Oaxaca fue de $1.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $3.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, las cuales pertenecen a dos de los pozos que más se utilizan para el abastecimiento de agua potable a la población. De los seis tratamientos realizados al agua, solo en dos de ellos se logró disminuir la concentración por debajo del límite establecido por la norma, los cuales corresponden a los tratamientos realizados con zeolitas acondicionadas con hierro. La zeolita de Oaxaca acondicionada con manganeso logra reducir la concentración de flúor a concentraciones por debajo del límite normativo siempre y cuando el pH del agua sea ajustado a valores por debajo de 6.
- En los tratamientos del agua natural con ZCSF_Fe y ZCB_Fe se consiguió una disminución del 95% y 79% en la concentración de flúor en el agua, reduciéndola de $3.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a solo 0.18 y $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente, dichas concentraciones están muy por debajo del límite de la norma mexicana.
- Entre los tratamientos más eficientes que fueron los que se hicieron con los materiales adsorbentes acondicionados con hierro, el material que presento una vida útil mayor, fue la zeolita ZCSF_Fe en el sistema de flujo descendente, puesto que soporto cinco ciclos de tratamiento con agua natural con una concentración inicial de $3.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un $\text{pH}=7.6$, el cual está por encima de su homólogo (ZCB_Fe) quien sólo logró dos ciclos antes de rebasar el límite normativo, bajo las mismas condiciones.

Referencias

- Agalakova, N. I., & Gusev, G. P. (2011). Effect of Inorganic Fluoride on Living Organisms of Different Phylogenetic Level. *Revista de bioquímica evolutiva y fisiología* ; Nueva York Tomo 47, N.º 5, 393-406. DOI: 10.1134 / S002209301105001X.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología. (2003). Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine. Atlanta: División de Toxicología ToxFAQsTM.
- Agua, C. N. (2017). Estadísticas del Agua en México. Hecho en México.
- Alarcon-Herrera, M., Martín-Dominguez, I., Trejo-Vazquez, R., & Rodriguez-Dozale, S. (2001). Well Water Fluoride, Dental Fluorosis, and Bone Fractures in the Guadiana Valley of Mexico. *Fluoride Vol. 34*, 139-149.
- Armienta, M. A. (2008). Arsenic and Xuoride in the groundwater of Mexico. *Environ Geochem Health*, 345–353.
- Bahri , E., & Mehmet S. , C. (2002). Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes. *Microporous and Mesoporous Materials* 55, 305–312.
- Benito-Olivares, R., & Nogueras-Bayona, J. (1994). Flúor. Beneficios sobre la salud humana . *Anales de Odontoestomatología* núm. 6, p. 231-233.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chemical Engineering Journal*, 30.
- Bosch, P., & Schifter, I. (1997). La Zeolita un Piedra que Hierve. La ciencia para Todos, Secretaría de Educación Pública y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología., ISBN 968-16-5257-6.
- Caraguay, D. E. (2017). Evaluation of Phosphate and Ammonium Removal and Valorization from Urban Waste Waters by Impregnated Metal Hydrated Oxides Inorganic Natural Zeolites. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Cao, M. (2014). Tratament of High Fluorine Wather by Zeolite. *Applied Mechanic and Materials Vol. 685*, pp 468-472.
- Chacón, L. G. (2011). Análisis de la Concentración De Fluoruro En Agua Potable De La Delegación Tláhuac, Ciudad De México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27(4), 283-289.
- Comisión Nacional del Agua Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua. (s.f.). Riesgo Sanitario Ambiental Por La Presencia De Arsénico Y Fluoruros En Los Acuíferos De México.
- Cota, A. M., Meza, M. B., Ramírez, M. V., Munguía, J. C., & Salazar, J. V. (2012). Fluoride Removal In Drinking Water Using Natural Zeolite (Clinoptilolite). *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*.

- Cronin, S., Manoharan, V., Hedley, M., & Log, P. (2000). Fluoride: A review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New Zealand. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 43:3, DOI: 10.1080/00288233.2000.9513430, 295-321.
- Dhar, V., & Bhatnagar, M. (2009). Fisiología y toxicología del fluor. *Indian J Dent Res*, 350-355.
- Díaz-Nava, C., Olguín, M. T., & Solache-Ríos, M. (2002). Water Defluoridation by Mexican Heulandite–Clinoptilolite. *Separation Science and Technology*, 37(13), 3109–3128.
- Domènech, X., & Peral, J. (2006). Capítulo 2. La interacción sólido-líquido. Proceso de sorción e intercambio iónico. En X. Domènech, & J. Peral, *Química ambiental de sistemas terrestres* (págs. 46,47,48). Barcelona: Reverté S. A.
- Domènech, X., & Peral, J. (2006). Adsorción Química. Implicación Ambiental . En J. P. Xavier Domènech, *Química ambiental de sistemas terrestres* (pág. 51). Barcelona: REVERTÉ, S.A.
- Flores de la Torre, A. J., & López Durán, F. A. (2004). Estudio de la eliminación de flúor del agua potable utilizando materiales adsorbentes. *Congreso Internacional Conjunto Cancún 2004*, (pág. 7). Cancún, Q.R., Mexico.
- Galván-Ruiz, M., & Velázquez-Castillo, R. (2011). Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción. *Ingeniería Investigación y Tecnología Vol. XII*, Núm. 1, 93-102.
- García Martínez, J., & Pérez Pariente, J. (2002). Química Estructural de Materiales Zeolíticos. En J. García Martínez, & J. Pérez Pariente, *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones* (págs. 14-15). San Vicente del Raspeig: Universidad de Alicante.
- García, D. M., & Velásquez, M. C. (2004). Zeolitas de Oaxaca: Características Mineralógicas y Morfológicas. Oaxaca, Oaxaca.
- Gómez-Hortigüela, L., Pérez-Pariente, J., & Díaz, I. (2014). Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable. *An. Quím.* 110, 276-283.
- González Sanz, Á. M., González Nieto, B. A., & González Nieto, E. (2013). Salud dental: relación entre la caries dental y el consumo de alimentos. *Nutr Hosp*;28 (Supl. 4), ISSN (Versión electrónica): 1699-5198, 64-71.
- Hurtado-Jiménez, M. e., & Gardea-Torresdey, J. (2005). Estimación de la exposición a fluoruros. *Salud Publica Mex*, 47:58-63.
- Instituto Nacional De Investigaciones Forestales, A. y. (2013). Alternativa ecológica y económica para la agricultura temporal en México. Celaya, Guanajuato: Folleto Técnico Núm. 19, ISBN:978-607-37-0014-6.
- Jiménez-Cedillo, M. J. (2004). Caracterización de Minerales Zeolíticos Mexicanos. Toluca, Estado de México, México: Universidad Autónoma del Estado De México, Facultad De Química.

- Kabay, N., Arar, O., Samatya, S., Yukselb, U., & Yuksel, M. (2008). Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 107–113.
- KU, Y., & CHIOU, H.-M. (2002). The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina. *Water Air Soil Pollut.*, 133, pp. 349-360.
- Machoy, Z., Dabkowska, E., & Nowicka, W. (1991). Increased fluoride content in mandibular bones of deer living in industrialised regions of Poland. *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 13, p 161–163.
- Maliyekkal, S. M., Shukla, S., Philip, L., & Nambi, I. M. (2008). Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 140, 183-192.
- Mansouri, N., Rikhtegar, N., Ahmad Panahi, H., Faatabi, F., & Karimi Shahraki, B. (2013). Porosity, Characterization And Structural Properties of Natural Zeolite Clinoptilolite as a Sorbent. *Environment Protection Engineering*, Vol. 39, 139-152.
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B., Giles, D. E., & Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, Vol. 91, 67–77.
- Montes-Luna A. de J., F.-L. N.-M.-C.-d.-R.-Z. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales Superficies y Vacío*, 28(1) 5-11.
- Mozgawa, W., Król, M., & Bajda, T. (2011). IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure* 993, 109–114.
- Munpton, F. A. (1973). First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico . *American Mineralogist*, Volume 58, 287-290.
- Ndiaye , P., Moulln , P., Dominguez , L., Millet , J., & Charbit , F. (2005). Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination* 173, 25-32.
- Noori , M., Malayeri, B., & Jafari, M. (2010). Fluoride pollutants as causative agents for nitrotoxins generated in some legume plants. *Toxicological & Environmental Chemistry*, Vol. 92, 97-105, DOI: 10.1080/02772240902784226.
- OMS. (s.f.). Remocion parcial de Fluoruros del Agua Potable . Olman Cordero Ch., 541-558.
- OMS, O. M. (2004). http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/index.html.
Obtenido de <http://www.who.int>
- Onyango, M., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E., & Matsuda, H. (2004). Modelización del equilibrio de adsorción y dependencia química de la solución de la remoción de fluoruro del agua por la zeolita F-

9 con intercambio de catión trivalente. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 279, 289-574.

Ortiz-Pérez, D. D., Bocanegra Salazar, D., Landín Rodríguez, M. E., Alvarado Silva, M. F., Pelallo Martínez, D. A., Calzada Cisneros, M., . . . Díaz-Barriga, D. (2015). Cuantificación de fluoruro y arsénico en agua distribuida. *Universidad Autónoma de San Luis Potosí*, 30.

Ozsvath, D. (2009). Fluoride and environmental health: a review. *Environ Sci Biotechnol*, 8 : 59-79.

Petranovskii, V., & Hernández, M. Á. (s.f.). Zeolita – una roca útil. Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México.

Rios-García, R., & Badilla-Cruz, R. (1978). Una Nueva Localidad de Zeolitas Volcanosedimentarias en México. *Bol. Soc. Geol. Mexicana*, Tomo XXXIX, N° 2, 136-145.

Ryczel, M. E. (2006). Fluor y agua de consumo – Su relación con la salud – Controversias sobre la necesidad de fluorar el agua de consumo. *Boletín de la Ata*, AÑO 20, Número 72.

Saini , P., Khan, S., Baunthiyal, M., & Sharma, V. (2013). Mapping of fluoride endemic area and assessment of F accumulation in soil and vegetation. *Environ Monit Assess*, Vol. 185, DOI 10.1007/s10661-012-2683-0, 2001–2008.

Samatya , S., Yüksel, Ü., Yüksel, M., & Kabay, N. (2007). Removal of Fluoride from Water by Metal Ions (Al^{3+} , La^{3+} and ZrO^{2+}) Loaded Natural Zeolite. *Separation Science and Technology*, 42, 2033–2047.

Sandoval-Ibarra, F. D., López-Cervantes, J. L., & Gracia-Fadrique, J. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química* 26, 307-313.

Sauerheber, R. (2013). Physiologic Conditions Affect Toxicity of Ingested Industrial Fluoride. *Journal of Environmental and Public Health*; New York, ID 439490, 13 pages.

SEDESOL. (2018). Catálogo de Localidades. Obtenido de Sistema de Apoyo para la Planeación del PDZP: <http://www.microrregiones.gob.mx/catloc/LocdeMun.aspx?tipo=clave&campo=loc&ent=20&mun=046>

Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X., & Xu, J. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination* 277, 121–127.

Tian, Z., Guo, W., Zhang, Z., Lai, Y., Ye, S., & Li, J. (2017). Removal of fluorine ions from industrial zinc sulfate solution by a layered aluminum-based composite. *Hydrometallurgy*, Volume 171, Pages 222-227.

Tito-Ferro, D., Rodríguez-Iznaga, I., Concepción-Rosabal, B., Chávez-Rivas, F., Petranoskii, V., Penton-Madrigal, A., & Castellón-Barraza, F. (2016). Clinoptilolita natural intercambiada con hierro: caracterización y actividad catalítica en la reducción de monóxido de nitrógeno. *Minería y Geología* Vol.32 n.4 / octubre-diciembre /, 1-16.

Toyoda, A., & Taira, T. (2000). A New Method for Treating Fluorine Wastewater to Reduce Sludge and Running Costs. *IEEE Transactions On Semiconductor Manufacturing*, VOL. 13, N°. 3, 305-309.

- Trejo-Vázquez, R., & Bonilla-Petriciolet, A. (2001). Exposición a fluoruros del agua potable. *Pan Am J Public Health* 10(2).
- Urbina-Sánchez, E., Baca-Castillo, G. A., Núñez-Escobar, R., Colinas-León, M. T., Tijerina-Chávez, L., & Tirado-Torres, J. L. (2006). Cultivo Hidropónico de Plántulas de Jitomate en Zeolita Cargada con K^+ , Ca^{2+} O Mg^{2+} y Diferente Granulometría. *Agrociencia* 40, 419-429.
- Valencia, U. d. (2010). Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. En D. d. Física, Curso de Química Física Avanzada (pág. 54).
- Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., A. Sol, J., & A. Reyes, J. (2011). Alternativas para la Eliminación Doméstica de Fluor en el Agua de Consumo Humano. *Información Tecnológica* Vol. 22 N° 2.
- Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., Sol, J. A., & Reyes, J. A. (2011). Alternatives for Domestic Fluoride Elimination from Household Water for Human Consumption. *Información Tecnológica* Vol. 22(2), , 23-32.
- Vázquez, D. R., & Montoya, I. V. (2004). Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua. *Conciencia Tecnológica*, num 25.
- Vázquez-Alvarado, P., Hernández-Ceruelos, A., & Muñoz-Juárez, S. (2016). "Fluoruros, Medio Ambiente y Salud". *Revistadecooperacion.com* ISSN 2308-1953 , p. 45-52.
- Velazquez-Peña, G. C., Olguín-Gutiérrez, M. T., Solache-Ríos, M. J., & Fall, C. (2017). Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal. *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 202, 41-53.
- Velazquez-Peña, G., Solache-Ríos, M., & Martínez-Miranda, V. (2015). Competing Effects of Chloride, Nitrate, and Sulfate Ions on the Removal of Fluoride by a Modified Zeolitic Tuf. *Water Air Soil Pollut*, DOI 10.1007/s11270-014-2236-y , 226:2236.
- Walna, B. K. (2007). Variations in fluoride level in precipitation in a region of human impact. *Water Air Soil Pollut: Focus*, Vol. 7. <https://doi.org/10.1007/s11267-006-9108-4>, p 33–40.
- Wang, L., Xie, Y., Yang, J., Zhu, X., Hu, Q., Li, X., & Liua, Z. (2017). Insight into mechanisms of fluoride removal from contaminated groundwater using lanthanum-modified bone waste. *RSC Adv.*, 7, 54291–54305.
- World Health Organization. (2002). *Environmental Health Criteria Fluorides*. Geneva.
- Xu , Y.-H., Ohki , A., & Maeda, S. (2000). Removal of arsenate, phosphate, and fluoride ions by aluminium-loaded shirasu-zeolite. *Toxicological & Environmental Chemistry*, Vol. 76, DOI: 10.1080/02772240009358921, 111-124.
- Yang, R. T. (2003). Zeolitas and Molecular Sieves. En R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications* (págs. 157-187). Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc.

- Yarlagadda, S., Gnaneswar Gude, V., Camacho, L. M., & Pinappu, S. (2011). Potable water recovery from As, U, and F contaminated ground waters by direct contact membrane distillation process. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 192, 1388-1394.
- Yi, X., Qiao, S., Ma, L., Wang, J., & Ruan, J. (2017). Soil fluoride fractions and their bioavailability to tea plants (*Camellia sinensis* L.). *Environ Geochem Health*, Vol. 39, DOI 10.1007/s10653-016-9868-3, 1005–1016.
- Zhang, Z., Tan, Y., & Zhong, M. (2011). Desflourination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite. *Desalination* 276, 246–252.

ANEXO

El presente trabajo ha tenido la oportunidad de presentarse en diferentes eventos académicos-científicos para su difusión y divulgación, como:

- VII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (CIDIQ, 2017). Con una publicación en Revista Tendencia en Docencia e Investigación en Química, ISSN: 2448-6663, Publicación Anual, N° 3, Septiembre 2017. “Caracterización y acondicionamiento de zeolitas mexicanas con calcio para ser usados como materiales adsorbentes” http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=24&Itemid=133
- Coloquio de investigación de egresados y alumnos de los posgrados de la división de ciencias básicas e ingeniería maestría y doctorado en ingeniería estructural (Abril, 2018).
- Presentación en “The 2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment (SEEME), Oviedo, Spain, 25-27 July 2018”. Con una publicación en Proceedings 2018, 2, 1470; “Removal of Fluoride in Water with Mexican Natural Zeolite” doi: 10.3390/proceedings2231470. www.mdpi.com/journal/proceedings.